MONATSHEFTE

FÜR

CHEMIE

UND

VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN.

GESAMMELTE ABHANDLUNGEN AUS DEN SITZUNGSBERICHTEN
DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

XXIX. BAND.

Jahrgang 1908.

WIEN, 1909.
AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER,
K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHÄNDLER,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

CHEMIE

FÜR

MONATSHEFTE

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

Jovitschitsch M. Z., Der rätselhafte Mangel an Kohlenstoff bei den Kondensationsprodukten von Äthylen und Acetylen 1

— Über die Kondensationsprodukte von Äthylen und Acetylen mittels der dunklen elektrischen Entladung 5

Heckel F., Über Leucin aus Kaseïn 15

Kremann R., Über katalytische Esterumsetzung II. (Mit 2 Textfiguren) . 23

Zellner J., Zur Chemie der höheren Pilze. I. Mitteilung: *Trametes suaveolens* Fr. 45

Samec M., Über das Leucin aus Nackenband 55

Traxl W., Über Desamidoedestin 59

Mossler G., Über die Abspaltung von Cyanwasserstoff aus α-bromsubstituierten Fettsäureamiden unter Bildung von Aldehyd, beziehungsweise Keton 69

Wegscheider R., Theorie der Verseifung der Glyzerinester 83

Pollak, J. und **Goldstein J.,** Notiz über das Diäthoxychinon 135

— und **Feldscharek H.,** Über Alkylwanderung bei der Destillation von Äthersäuren 139

Haiser F. und **Wenzel F.,** Über Karnin und Inosinsäure (I. Mitteilung) . 157

Rainer J., Zur Kenntnis der Nitrobenzoylbenzoesäuren 177

Auer v. Welsbach C., Zerlegung des Ytterbiums in seine Elemente. (Mit 3 Tafeln) 181

Kirpal A., Über den Abbau des Chinolinsäure-β-Esters 227

Wegscheider R., Notiz zu der Abhandlung »Theorie der Verseifung der Glyzerinester« 233

Dafert F. W., Über die Zusammensetzung einiger chilenischer Caliches . 235

Schrötter H., Weitzenböck R. und **Witt R.,** Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins und der Cholalsäure und über ein gemeinsames Abbauprodukt derselben 245

Skraup Zd. H. und **Hardt-Stremayr E., v.,** Über den sogenannten Amidstickstoff der Proteïne 255

Herzig J. und **Polak J.,** Zur Konstitution der Ellagsäure. (III. Mitteilung über Laktonfarbstoffe) 263

— und **Tscherne R.,** Über Resoflavin und sein Analogon aus Gallussäure. (IV. Mitteilung über Laktonfarbstoffe) 281

— Notiz über den Nachweis der Methoxyl- und der Methylimidgruppe 295

1995·24

Seite

Fanto R. und **Stritar M. J.,** Zur Theorie des Verseifungsprozesses. (IV. Mitteilung) 299

Bamberger M., Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen Tirols. (I. Mitteilung) 317

Donau J., Polarimetrische Versuche mit kleinen Flüssigkeitsmengen. (Mit 2 Textfiguren) 333

Milrath H., Zur Kenntnis der Bildungsbedingungen von Phenylsemicarbazid und von Acetylphenylhydrazin 337

Kudielka H., Zur Kenntnis der α-Amino-*n*-Capronsäure 351

Friedlaender P., Über indigoide Farbstoffe. (I. Mitteilung) 359

Bezdzik A. und **Friedlaender P.,** Über indigoide Farbstoffe. (II. Mitteilung) 375

Friedlaender P. und **Schuloff R.,** Über indigoide Farbstoffe. (III. Mitteilung) 387

Schrötter H. und **Weitzenböck R.,** Über die Zusammengehörigkeit des Cholesterins und der Cholalsäure mit dem Kampfer und dem Terpentinöl 395

Andreasch R., Über substituierte Rhodaninsäuren und deren Aldehydkondensationsprodukte. (VII. Mitteilung) 399

Lieber D., Über Indolinone 421

Rainer J., Zur Kenntnis der *o*-Benzoyl-*m*-nitrobenzoesäure 431

Scholz A., Über Ferro- und Ferridoppelsalze mehrbasischer Säuren . . . 439

Skraup Zd. H. und **Hummelberger F.,** Über einige Gelatosen 451

Kirpal A., Über einige neue Betaïne der Pyridinreihe 471

Haitinger L. und **Ulrich K.,** Mitteilungen der Radium-Kommission der kaiserl. Akademie der Wissenschaften. I. Bericht über die Verarbeitung von Uranpecherzrückständen 485

Kohn M., Über einige aus dem Mesityloxyd und aus dem Benzylidenaceton gewinnbare Aminopyrrolidonderivate 497

— Über einige aus dem Diacetonalkohol gewinnbare Aminolaktone . 509

— und **Morgenstern O.,** Über das 2-Methylamino-4-Amino-2-Methylpentan 519

Wegscheider R. und **Gehringer H.,** Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XVIII. Abhandlung: Veresterung unsymmetrischer zweibasischer Säuren mit Diazomethan 525

— Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XIX. Abhandlung: Über die Veresterung der Phtalonsäure 531

— Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XX. Abhandlung: Notiz über die 3-Nitrophtalmethylestersäuren. (Mit 2 Textfiguren) 535

— und **Rušnov P., v.,** Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XXI. Abhandlung: Über Nitrohemipinsäure 541

Seite

Wegscheider R. und **Strauch H.**, Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XXII. Abhandlung: Über die Isomerie der Nitrohemipinmethylestersäuren . . . 557

Moßler G., Über die Zersetzung von Chloroform durch alkoholische Lauge 573

— Über die Zersetzung von Trichlorisopropylalkohol durch wässerige und alkoholische Lauge 583

Zeisel S. und **Bittó B., v.**, Über Kondensationsprodukte des Acetaldehyds aus der sechsten und zehnten Kohlenstoffreihe 591

Doelter C., Über die Dissoziation der Silikatschmelzen. (II. Mitteilung) (Mit 11 Textfiguren) 607

Dittler E., Über das Äthylenbiguanid 645

Herzig J., Über das Dimethyloaurin 653

— und **Epstein S.**, Zur Kenntnis des Resoflavins. V. Mitteilung über Laktonfarbstoffe 661

— und **Kohn R.**, Zur Kenntnis des Phloroglucids 677

Hopfgartner K., Beitrag zur Kenntnis der Salicylsäure-Eisenreaktion . . 689

Wegscheider R., **Müller N. L.** und **Chiari E.**, Über die Nitrierung der Opiansäureester und Abkömmlinge der Nitroopiansäure 713

Schrötter H. und **Weitzenböck R.**, Über die Natur und Konstitution der Rhizocholsäure 749

Losanitsch S. M., Die Sauerstoffabsorption der elektrokondensierten Körper 753

Lux P., Über die Struktur des Retens 763

Heckel F., Synthese der α,ω-Aminoguanidincapronsäure 779

Hasslinger F., v., Über eine neue Form von Zinnpest. (Mit 1 Textfigur) . 787

Skraup Zd. H., Produkte der Hydrolyse von Caseïn 791

Kailan A., Über das Verhalten der Trichloressigsäure bei der Esterbildung 799

Turnau R., Über die Einwirkung von Jodmethyl auf α,α'-substituierte Pyridincarbonsäuren 845

Schweidler E., v. und **Hess V. F.**, Mitteilungen der Radium-Kommission der kaiserl. Akademie der Wissenschaften. II. Über die Wärmeentwicklung des Radiums. (Mit 1 Tafel) 853

Kremann R., Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. (III. Mitteilung) (Mit 10 Textfiguren) 863

— und **Philippi E.**, Über den Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie bei binären äquimolekularen Mischungen von Anilin und den drei isomeren Nitrophenolen 891

Weil L., Über *p*-Dimethylaminozimtsäure 895

Milrath H., Über die Einwirkung sekundärer asymmetrischer Hydrazine auf Harnstoff 909

Radlberger L., Über Salze des Guanidins, Dicyandiamids und Melamins mit Farbsäuren 937

Živković P., Über eine neue Bildungsart von Äthern des Glycerins mit Phenolen 951

Seite

Donau J., Spektroskopische Versuche mit kleinen Flüssigkeitsmengen . . 959
Bolland A., Mikrochemische Studien. (Mit 1 Tafel) 965
Rutherford E., Mitteilungen der Radium-Kommission der kaiserl. Akademie der Wissenschaften. III. Untersuchungen über die Radiumemanation. I. Volumen der Emanation. (Mit 1 Tafel) 995
Ramsay W., Mitteilungen der Radium-Kommission der kaiserl. Akademie der Wissenschaften. IV. Beobachtungen über die Unbeständigkeit des Radiumbromids 1013
Meyer St., Zur Kenntnis der Magnetisierungszahlen seltener Erden . . . 1017
Scholl E., Die Reindarstellung des Chitins aus *Boletus edulis* 1023
Dittler E., Die Erstarrungskurven einiger Silikatschmelzen. (Mit 2 Tafeln und 10 Textfiguren) 1037
Emich F., Über die Zerstäubung des Iridiums im Wasserdampf und Kohlendioxyd; Bemerkungen über die Fortsetzung der Versuche, die Dichte der Kohlensäure nach dem Ausströmungsverfahren zu bestimmen. (Mit 4 Textfiguren) 1077
Siegmund W., Studien über Chinhydrone 1087
Kremann R. und **Hofmeier F.,** Über die Hydrate der Selensäure. (Mit 1 Textfigur) 1111
Krause E., Über Valyl-Leucinanhydrid 1119
Bamberger M., Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität einiger Quellen Oberösterreichs. (I. Mitteilung) 1131
— Beiträge zur Radioaktivität einiger Quellen des Semmeringgebietes 1141
Doelter C., Über die Einwirkung von Radium- und Röntgenstrahlen auf die Farben der Edelsteine. (Mit 1 Textfigur) 1145
Zellner J., Zur Chemie der höheren Pilze. II. Mitteilung: *Polyporus igniarius* Fr. (Mit 1 Textfigur) 1171

Der rätselhafte Mangel an Kohlenstoff bei den Kondensationsprodukten von Äthylen und Acetylen

von

Milorad Z. Jovitschitsch.

Aus dem Laboratorium der Bergbau-Akademie in Belgrad.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Oktober 1907.)

Der zu wiederholtem Male bedeutend geringer gefundene Kohlenstoffgehalt bei diesen Produkten drängte mich, hierüber Aufklärung zu erhalten. Vor allem beobachtete ich die größte Sorgfalt bei der Darstellung. Das Äthylen sowohl als auch das Acetylen wurden vollkommen trocken in den Synthetisator eingeführt, dessen Inhalt kaum über 50 bis 60 cm^3 betrug. Das kondensierte Äthylen wurde auf Schwefelgehalt geprüft, das kondensierte Acetylen auf Phosphor, beidemal mit negativem Erfolge.

Dann schritt ich mit allen zu Gebote stehenden Vorsichtsmitteln zur Verbrennung. Die Verbrennungen wurden zuerst mit Kupferoxyd ausgeführt, indem die Substanzen innig mit diesem zusammengemischt waren; das Kupferoxyd ist von Kahlbaum bezogen. Dann führte ich die Verbrennung im Sauerstoffstrom und schließlich mit Bleichromat aus, welches ebenfalls von Kahlbaum herrührte. In allen diesen Fällen waren die Resultate dieselben.

Hier die Grenzwerte jener zwei Analysen des kondensierten Äthylens, zwischen denen die Werte aller anderen Wasserstoff- und Kohlenstoffzahlen einer und derselben Portion variierten:[1]

[1] Ich erwarte, daß je nach der Stromstärke und Einwirkungsdauer verschiedene Werte für Kohlenstoff gefunden werden.

I. 0·1147 *g* Substanz ergaben 0·1425 *g* H_2O und 0·3384 *g* CO_2 oder 13·82% H und 80·44% C.

II. 0·1746 *g* Substanz ergaben 0·2062 *g* H_2O und 0·5108 *g* CO_2 oder 13·13% H und 79·84% C.

Bei der ersten Analyse wurde die Substanz einige Tage zuvor der atmosphärischen Luft ausgesetzt; die Summe von Kohlenstoff und Wasserstoff ist um 6% geringer von 100. Bei der zweiten Analyse, deren Substanz frisch dem hermetisch zugemachten Gefäße direkt entnommen wurde, ist diese Summe um 7% geringer von 100.

Hier die Resultate von drei Analysen kondensierten Acetylens, von welchen je eine mit Kupferoxyd allein, im Sauerstoffstrom und mit Bleichromat ausgeführt wurde.

I. 0·130 *g* Substanz ergaben 0·0818 *g* H_2O und 0·3432 *g* CO_2 oder 6·98% H und 71·96% C. Die Substanz wurde direkt nach der Darstellung mit Alkohol ausgekocht, sodann im Exsikkator getrocknet.

II. Absichtlich doppeltes Gewicht abgewogen.
0·260 *g* Substanz ergaben 0·1628 *g* H_2O und 0·684 *g* CO_2 oder 6·94% H und 71·96% C.

III. 0·1496 *g* Substanz ergaben 0·0919 *g* H_2O und 0·3905 *g* CO_2 oder 6·87% H und 71·23% C. Die Substanz ist längere Zeit vor der Verbrennung der atmosphärischen Luft ausgesetzt worden, wobei sie an Gewicht nicht zugenommen hat. Einige Milligramm Wasser nimmt sie wohl dabei auf, verliert es aber im Exsikkator wieder.

Die Summe von Kohlenstoff und Wasserstoff ist hier um 22%, zweiundzwanzig Prozente, geringer als 100. So oft die Verbrennung unter welchen Bedingungen immer ausgeführt wurde, bekam man nie mehr Kohlenstoff.

Das sind Tatsachen, welche vorläufig keine Erklärung finden. An die Berthelot'sche Angabe, daß diese Kondensationsprodukte begierig Sauerstoff aufnehmen, ist gar nicht zu denken. Kondensiertes Äthylen wird beim Stehen an der Luft zwar dickflüssiger, verliert dabei aber von seinem Kohlenstoffgehalte kaum etwas. Kondensiertes Acetylen aber ändert sich auch bei wochenlangem Stehen an der Luft nicht im geringsten äußerlich. Ob Berthelot zu jener Angabe durch eventuell konstatierte Verluste an Kohlenstoff mittels einer Elementaranalyse, worüber er keine Mitteilung macht, gebracht worden ist oder durch irgend eine andere Beobachtung, weiß ich nicht. Die Angabe ist für meine Präparate, die in hermetisch

geschlossenen Gefäßen aufbewahrt wurden, da ich dieser Berthelot'schen Angabe Rechnung trug, ausgeschlossen, wenn sie auch sonst zuträfe. Übrigens, wie gesagt, zeichnen sich die Analysen des an der Luft ausgesetzten von dem im hermetischen Gefäß aufbewahrten Präparate durch nichts aus. Es könnte nur noch eine Möglichkeit vorhanden sein, nämlich die, daß der Sauerstoff während des Herausnehmens der Substanz aus dem Apparate hinzukam. Dies scheint mir ausgeschlossen; erstens deshalb, weil kein Unterschied, keine Veränderung dabei zu beobachten ist, und zweitens, weil ein so widerstandsfähiger und nirgends auflöslicher Körper eine so große Empfindlichkeit schwerlich besitzen könnte.

Ich glaube vielmehr, daß wir durch diese experimentellen Tatsachen vor ein großes wissenschaftliches Rätsel gebracht worden sind. Als Schützenberger[1] vor 25 Jahren bei den Elementaranalysen kaukasischen Petroleums häufig 101 bis 101·5% Kohlen- und Wasserstoff statt 100 erhalten hatte, glaubte er den Grund dafür »in der Unsicherheit der Grundlage unseres wissenschaftlichen Gebäudes finden zu können«, indem er noch hinzufügte, daß es diese Fähigkeit durch Belichtung verliere, im Dunkeln aber behalte. Damals bezeichnete man diese Angabe als eine chemische Anomalie.

Meine experimentellen Beweise aber sind keine Anomalien. Denn wenn bei einer chemischen Reaktion, in diesem Falle einer Synthese aus einem bekannten Kohlenwasserstoffe, wieder nur ein Kohlenwasserstoff resultiert, dessen Summe von Bestandteilen aber um 7, beziehungsweise 22% von dem normalen Werte von 100 differiert, so können da nur zwei Möglichkeiten vorhanden sein. Entweder hat man mit einem analytischen Fehler oder mit einer Transformation von Elementen zu tun. Etwas Drittes ist völlig ausgeschlossen.

Mag die Ansicht über die Transformation von Elementen bei der Einwirkung dunkler elektrischer Entladung auf Äthylen und Acetylen noch so unglaublich erscheinen, sie ist der tatsächlichen Sachlage gemäß die einzig gestattete. Ich bin von ihr um so mehr überzeugt, als beide Kondensationsprodukte,

---

[1] Ber. der deutschen chem. Ges., *15*, 988 (1882).

besonders das des Acetylens, stark radioaktive Eigenschaften besitzen. Somit wären diese Kondensationsprodukte keine einfachen Kohlenwasserstoffe, sondern Verbindungen mit noch einem entweder bekannten oder unbekannten Elemente, zu dessen Bildung die Einwirkung dunkler elektrischer Entladung auf gasförmiges Äthylen und Acetylen den Anlaß gegeben hatte. Der obige Mangel bis 100 muß also diesem dritten Elemente zukommen.

Trifft diese Vermutung zu, so sind selbstverständlich die experimentellen Resultate der vorhergehenden Abhandlung anders zu deuten. Aber nicht nur sie, sondern das ganze chemische Gebäude wird dann in neuem Lichte erscheinen.

Zum Schlusse soll noch erwähnt werden, daß die in der zitierten ersten Arbeit ausgesprochene Vermutung über erfolgreiche Einwirkung des stark wechselnden sogenannten Teslaschen Stromes auf chemische Reaktionen in dem Synthetisator sich nicht bewahrheitete. Als ich in ein einige Zentimeter breites, beiderseits offenes, mit Korken gut verstopftes Glas, durch welches zwei parallele Drähte gingen, diesen Strom dem darin befindlichen Acetylen zuführte, spaltete sich Wasserstoff unter Ablagerung von Kohle an den Drähten ab. Es scheint somit diese Tesla'sche Elektrizität der Funkenelektrizität, betreffend die chemischen Reaktionen, gleichzukommen.

Über die Kondensationsprodukte von Äthylen und Acetylen mittels der dunklen elektrischen Entladung

von

Milorad Z. Jovitschitsch.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Oktober 1907.)

Vor etwa 45 Jahren studierte Berthelot die Einwirkung dunkler elektrischer Entladung auf die chemischen Reaktionen in seinem Ozonizator und erhielt das Ozon, das Schwefelheptaoxyd und noch einige andere Körper. Vor zehn Jahren[1] führten Lozanitsch und ich eine Reihe von Synthesen in demselben, durch einen Manometeransatz modifizierten Apparat aus, den wir Elektrisator nannten, für den ich aber infolge der synthetischen Prozesse, die in ihm verlaufen, den Namen Synthetisator vorschlage. Unter anderem wurde die Einwirkung dunkler elektrischer Entladung auch auf die ungesättigten Kohlenwasserstoffe geprüft, für welche wir wegen der physikalischen Eigenschaften der erhaltenen Produkte Polymerisation zu Verbindungen von hohem Molekulargewicht annahmen. Vor uns schon studierte Thenard im Jahre 1874 diese Elektrizität, aber nur auf Acetylen, und fand ebenfalls, daß es sich dabei zu einem von der Zusammensetzung des Acetylens äußerst beständigen Produkt polymerisiert.[2]

Gleich nach unserer Publikation ergriff Berthelot von neuem die Arbeit auf diesem Gebiet[3] und bewies, daß bei der Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen sowohl auf gesättigte als auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe sich Wasser-

---

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., *30*, 135 (1897).

[2] Ber. der Deutschen chem. Ges., *7*, 190 (1874).

[3] Comptes Rendus (1898), I, 561.

stoff in verschiedenen Quantitäten abspalte, somit keine Polymerisations-, sondern Kondensationsprodukte sich bilden. Der zu diesem Zwecke durch je 24 Stunden dauernde Strom war von der Stärke 2 Ampère und 12 Volt.

Ich bediente mich diesmal eines noch kräftigeren Stromes, als für die ersten derartigen Versuche angegeben wurde, und zwar über 3 Ampère und gegen 100 Volt. In dem Synthetisator ließ ich durch 3 Tage und 2 Nächte fast ununterbrochen diesen Strom auf das trockene Äthylen, dargestellt aus Alkohol und Schwefelsäure, einwirken. Das Äthylen gelangte aus einem Gasometer in den Synthetisator in dem Maße, in welchem es in diesem verbraucht wurde. Es entstanden 3·6 *g* von dem schon früher beschriebenen, dickflüssigen gelbrötlichen, über 200° siedenden Produkte. Auf dieselbe Weise (Versuchsdauer 30 Stunden) stellte ich gegen 4 *g* vom festen Kondensationsprodukte des Acetylens dar. Das Acetylen wurde aus Calciumcarbid gewonnen und vollständig trocken der Einwirkung dunkler elektrischer Entladung ausgesetzt.

Untersuchungen über kondensiertes Äthylen.

Es interessierte mich, zunächst die Größe des Molekulargewichtes dieser beiden Körper zu ermitteln. Das aus Acetylen erhaltene, beim Erhitzen stark zu verpuffende Produkt ist aber so gut wie unlöslich, dagegen das aus Äthylen in Äther und Alkohol leicht löslich. Durch die Freundlichkeit des Herrn Prof. Siegfried aus Leipzig wurde das Molekulargewicht mittels der Siedepunktserhöhung bestimmt und auf 419·7 gefunden.

Gewicht des Alkohols . . . . . 19·70.
Gewicht der Substanz . . . . . 0·4668.
Temperaturerhöhung . . . . . 0·065.

Die Formel $C_{30}H_{60}$, deren Molekulargewicht 420 beträgt, ist ausgeschlossen, weil, wie schon erwähnt, bei der Reaktion keine Polymerisation stattfindet. Auf Grund seiner analytischen Daten, daß aus 100 Volumen Äthylen 25·15 Volumen Wasserstoff und 4·35 Volumen Äthan entstehen, hat Berthelot das Atomverhältnis des Kohlenstoffes zu Wasserstoff in dem

Kondensationsprodukte zu $C_2 : H_{3\cdot4}$ berechnet und zuerst die Formel $(C_{10}H_{16\cdot6})_n$, später die Formeln $(C_8H_{14})_n$ oder $(C_{10}H_{18})_n$ aufgestellt.[1]

Durch Elementaranalysen zu entscheiden, welche einfachste Formel dem Kondensationsprodukt zukommt, stieß auf unerwartete Schwierigkeiten. Die für den Kohlenstoff sowohl bei der Äthylenverbindung als auch bei der Acetylenverbindung gefundenen Zahlen bringen mich zu der Ansicht, daß eine bisher unbekannte Fehlerquelle vorliegt.

Es läßt sich aber auf Grund der Berthelot'schen Zahlen und den ermittelten Wasserstoffwerten dann doch eine Berechnung vornehmen.

Für das ermittelte Molekulargewicht von rund 420 passen die Formeln $C_{30}H_{50}$, $C_{32}H_{56}$ und $C_{30}H_{54}$, von den Molekulargewichten 410, 440 und 414 besonders die erste und dritte. Die Wasserstoffwerte mehrerer Verbrennungen variierten zwischen 13% und 14% und sind im Mittel 13·45%.

Die Formel $C_{30}H_{50}$ fordert nur 12·20% H, die Formel $C_{32}H_{56}$ 12·73%. Sie sind also auszuschließen. Es bleibt somit als wahrscheinlichste Formel $C_{30}H_{54}$, welche 13·04% Wasserstoff erfordert. Zur Entscheidung, ob man es mit einem den alyphatischen oder zyklischen Verbindungen gehörigen Körper zu tun hatte, studierte ich die Einwirkung von Brom.

Die ätherische Lösung wurde mit Brom im Überschuß versetzt. Es schied sich nichts aus. Nach Verdunstung des Äthers blieb eine braune, zähe Masse zurück, die sich in warmem Alkohol nicht auflöst, sondern nur schmilzt und beim Erkalten asphaltähnlich wird. Um darin Brom zu bestimmen, erhitzte ich es in zugeschmolzenem Rohre mit konzentrierter Salpetersäure in Gegenwart von Silbernitrat bis 100°. Es entstand reichlich eine gelblich-weiße Substanz, die sich aber nicht als Silberbromid, sondern als eine bromfreie Verbindung erwies, welche auf Zusatz von wenigen Kubikzentimetern Salpetersäure in Lösung ging. Das durch Brom entstandene braune Produkt, dessen Gewicht aus 0·32 *g* kondensierten Äthylens nur etwas über 0·213 *g* betrug, ist deshalb wahr-

[1] Comptes Rendus (1898), 570.

scheinlich ein Oxydationsprodukt, und das durch Einwirkung von Salpetersäure auf dasselbe erhaltene gelblich-weiße Silbersalz, in welchem Stickstoff nachzuweisen ist, ein Nitrifikationsprodukt.

Wäre die Bindung der Kohlenstoffatome in dem Kondensationsprodukte eine geradlinige, so müßte die Bromaddition relativ leicht vor sich gehen. Dann und wann sah ich zwar aus 0·3 bis 0·35 *g* angewandter Substanz einige Milligramme eines Brom enthaltenden, gelblich aussehenden Körpers ausfallen; nach seiner geringen Menge ist er wohl aber als ein Produkt einer sekundären Reaktion zu betrachten. Dieses Ausbleiben einer Bromaddition läßt auf eine zyklische Bindung der Kohlenstoffatome im Molekul des Kondensationsproduktes schließen.

Dafür spricht auch das Verhalten der konzentrierten Salpetersäure gegenüber. Von dieser wird es sofort braun, wie wenn man diese zu Anilin oder Benzol hinzufügt. Es entsteht ein dem bei der Bromeinwirkung erhaltenen ähnlicher Körper. Auch beim längeren Stehen tritt keine weitere Veränderung ein; es trennt sich nur die Säure von der an deren Oberfläche schwimmenden braunöligen Flüssigkeit. Erst durch Erwärmen auf dem Wasserbade auf 50 bis 60° tritt stürmische Reaktion ein, welche man durch Wegnehmen des Gefäßes vom Wasserbade mäßigen kann. Das Glasrohr, in welchem am besten die Reaktion auszuführen ist, füllt sich mit einer schaumigen Masse und die Flüssigkeit wird gelblich klar. Nach Zusatz von Wasser erstarrt die schaumige Masse zu einem plastischen, voluminösen, gelb gefärbten Körper, welcher, mehrere Male mit viel Wasser, schließlich mit Alkohol ausgewaschen, fast unslöslich und im Exsikkator bis zum konstanten Gewicht getrocknet wird. Dabei wird er hart, von rötlichem Aussehen. Aus 0·53 *g* des Kondensationsproduktes, die mit 5 bis 6 cm^3 konzentrierter Salpetersäure behandelt wurden, entstanden 0·552 *g* von diesem letzteren und aus der sauren Flüssigkeit samt Waschwasser und Alkohol, beim Eindampfen bis zur Trockene, blieben noch 0·065 *g* zurück, im ganzen also 0·617 *g*.

Beim Kochen mit Alkohol löste sich bis auf 0·123 *g* alles, die auch beim wiederholten Behandeln mit diesem unlöslich

blieben. Aus dem noch warmen Filtrat schied sich zuerst ein fester, gelblicher Körper im Gewichte von 0·057 *g* aus und nach vollkommener Abkühlung des Alkohols eine sirupartige Flüssigkeit, die Hauptmasse des durch die Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure erhaltenen Produktes ab, welches nach Verdunstenlassen des Alkohols im Exsikkator zu einem festen, roten, lackähnlichen, anfangs klebrigen, später aber vollständig luftbeständigen Körper erstarrte.

In Alkohol löslicher Teil.

0·1407 *g* Substanz ergaben 0·1032 *g* H_2O und 0·3040 *g* CO_2.
0·120 *g* Substanz ergaben 11·2 Volumen *N* bei 756 *mm*, $t = 23°$ oder 8·14% H, 59·01% C und N = 10·46%.

Aus diesen Zahlen berechnet sich einfaches Atomverhältnis zu $C_7H_{11}NO_2$.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden
C	59·55	59·01
H	7·81	8·14
N	9·93	10·46

In heißem Alkohol unlöslicher Teil.

0·110 *g* Substanz ergaben 0·0741 *g* H_2O und 0·2268 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_6H_9NO_2$	Gefunden
C	56·68	56·23
H	7·09	7·49[1]

Die beiden Oxydations- oder vielmehr Nitrifikationsprodukte unterscheiden sich voneinander um eine CH_2-Gruppe, sind somit homologe Verbindungen.

---

[1] Infolge Mangels an der Substanz konnte eine Stickstoffbestimmung nicht vorgenommen werden. Da das Atomgewicht des Stickstoffs beinahe dem des Sauerstoffs entspricht, so läßt sich, vorausgesetzt, daß der Rest bis 100, 100 — (7·49 + 56·23) = 36·28% dem Sauerstoff zukomme, folgendes Atomverhältnis herleiten: $C_6H_9O_8$, und daraus die Zahl der Stickstoffatome berechnen, nämlich $C_6H_9NO_2$.

Um die Konstitution des Kondensationsproduktes zu lösen sowie auch jene seiner Derivate, bedarf man ihrer größerer Mengen. Diesmal genügt festzustellen:

1. daß das reine Äthylen bei der Einwirkung dunkler elektrischer Entladung sich nicht polymerisiert, sondern kondensiert, und

2. daß diese Kondensation der Klasse zyklischer Verbindungen gehört.

Untersuchungen über kondensiertes Acetylen.

Schon Thenard[1] hat gefunden, daß es unlöslich in allen bekannten Lösungsmitteln ist. Sein Molekulargewicht konnte deshalb mittels keiner der bekannten Methoden bestimmt werden; ich war gezwungen, mich einer Analogiemethode zu bedienen.

Bei der Elementaranalyse fand ich noch größere Anomalien als beim Kondensationsprodukt des Äthylens. Man kann aber in folgender Weise sich doch eine bestimmte Ansicht bilden.

Berthelot hat nach der kleinen Menge des bei der Einwirkung dunkler elektrischer Entladung auf Allylen abgespalteten Wasserstoffs für das entstandene Kondensationsprodukt die Formel $(C_{15}H_{19})_2$ oder $C_{30}H_{38}$ berechnet.[1] Er hat weiter gefunden, daß die Menge des abgespalteten Wasserstoffs bei der Einwirkung dunkler elektrischer Entladung auf Acetylen ebenso gering ist, woraus sich für das Kondensationsprodukt des Acetylens auf die Formel $C_{30}H_{28}$ oder $C_{30}H_{26}$ schließen läßt. Die Annahme des Eintritts von 30 Kohlenstoffatomen beim kondensierten Allylen und Acetylen stimmte somit mit den gefundenen 30 Atomen beim kondensierten Äthylen überein sowie mit der Tatsache, daß auch die in der Natur vorkommenden höchsten Kohlenwasserstoffe bis 30 Atome in ihren Molekülen enthalten. Die Elementaranalysen ergaben übereinstimmende Werte für Wasserstoff, welche zwischen 6·5 bis 7·00% variierten. Die Formel $C_{30}H_{28}$ erfordert 7·22% und die $C_{30}H_{26}$ nur 6·74%, somit ist diese letztere wahrscheinlich die richtigere. Der Kohlenstoffgehalt war

[1] Comptes Rendus (1898), 573.

aber immer ein bedeutend geringerer, als sich für diese Formeln berechnete. Ich legte anfangs auf diese merkwürdige Tatsache nicht so besonderes Gewicht, da doch aus einer reinen Kohlenwasserstoffverbindung wieder nur eine Kohlenwasserstoffverbindung entstehen kann.

Ich prüfte das Verhalten gegen Brom. Das hornartige Kondensationsprodukt verhält sich äußerst widerstandsfähig. Wenn man das vom inneren Rohre des Synthetisators abgekratzte Produkt mit Alkohol auswäscht, worin nur ein kleiner Teil gelöst wird, und mit Brom direkt versetzt, so tritt fast keine Veränderung ein. Pulvert man aber zu feinem Mehle und setzt dann Brom zu, so tritt momentan erhebliche Wärmeentwicklung ein. Mehrere Versuche stellten fest, daß dabei nur zwei Bromatome addiert werden, und zwar nach dem den zwei Atomen entsprechenden Zuwachs an Gewicht der angewandten Substanz sowie auch nach dem Bromgehalt.

I. 0·1456 *g* Substanz, behandelt mit überschüssigem Brom bei gewöhnlicher Temperatur und Druck, ergaben 0·1987 *g* statt 0·206 *g* Bromverbindung.

II. 0·1262 *g* Substanz bei denselben Bedingungen ergaben 0·1699 *g* statt 0·176 *g*.

III. 0·213 *g* Substanz ergaben 0·1426 *g* AgBr oder 28·87% Br statt 29·19% für $C_{30}H_{26}Br_2$.

0·226 *g* Substanz ergaben 0·0968 *g* H_2O und 0·3858 *g* CO_2 oder 4·76% H und 46·39% C.

Wird das in wenig Äther oder Alkohol suspendierte Kondensationsprodukt in einem 3 bis 4 *dm* langen offenen Rohr mit Brom auf 100° auf dem Wasserbade erhitzt, hinterbleibt nach Verdunstung des Lösungsmittels und nach mehrmaligem Auskochen mit Alkohol ein Produkt, dessen Bromgehalt so ziemlich drei Bromatomen entspricht. Wahrscheinlich liegt ein Gemisch von wenig Dibrom- und viel Tribromderivat vor. Bei der Einwirkung war Auftreten von Bromwasserstoff bemerkbar.

0·38 *g* Substanz ergaben auf diese Weise 0·609 *g* Bromderivat. Davon ergaben 0·350 *g*, im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, 0·307 *g* AgBr oder 37·44% Br. Die Formel $C_{30}H_{25}Br_3$ fordert 38·33%.

In einem zugeschmolzenen Rohre, in welchem kondensiertes Acetylen auf 100° mit einem Bromüberschuß 2 Stunden

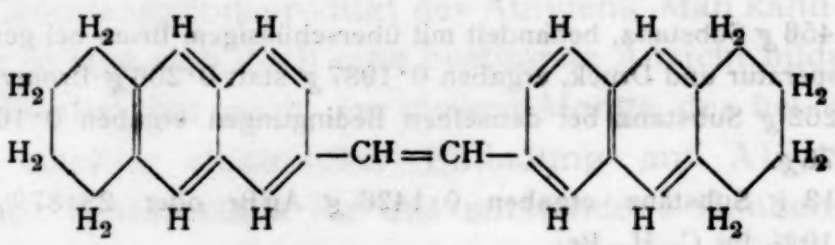
lang erhitzt wurde, beobachtete ich beim Öffnen des Rohres starken Druck von reichlich gebildetem Bromwasserstoff. Der Zuwachs an dem angewandten Kondensationsprodukt entsprach dem Eintritt von vier Bromatomen. Eine Brombestimmung des so erhaltenen Bromderivates bestätigte dies.

0·230 *g* Substanz ergaben 0·2545 *g* AgBr oder 45·31% Br statt 45·33% für $C_{30}H_{24}Br_4$.

0·1696 *g* Substanz ergaben 0·0452 *g* H_2O und 0·1735 *g* CO_2 oder 2·97% H und 28·05% C.

Das Bi- und Tribromderivat, behandelt im zugeschmolzenen Rohre mit Brom, geht in das Tetrabromderivat über.

Was die Tatsache anbelangt, daß die Addition von nur zwei Bromatomen sowie auch die Substitution von nur zwei weiteren Bromatomen stattfindet, so könnte das für folgende Konstitution sprechen:



obwohl durch sie das Ausbleiben weiterer Substitution nicht erklärt wird. Vielleicht daß bei über 100° gesteigerter Temperatur noch weitere Substitution erfolgt.

Die Bromderivate ähneln äußerlich im allgemeinen der Mustersubstanz, mit dem Unterschiede aber, daß sie beim Erhitzen nicht verpuffen.

Wie Thenard hervorhob, widersteht das kondensierte Acetylen der Einwirkung rauchender Salpetersäure. Wie ich beobachtet habe, wird sie aber in gepulvertem Zustande selbst von gewöhnlicher konzentrierter Salpetersäure verändert, von rauchender sogar sehr heftig angegriffen, selbst bei gewöhnlicher Temperatur. Mit einem Dezigramm (0·1 *g*) gelang mir die Reaktion auch mit rauchender Salpetersäure trefflich. Als ich 0·7 *g* verarbeiten wollte, war die Einwirkung so stürmisch, daß das Rohr erglühte und von reichlichen Mengen eines Rauches erfüllt wurde, dessen Geruch deutlich an den

aromatischer Verbindungen erinnerte.[1] Die von der abgeschiedenen Kohle abfiltrierte saure Flüssigkeit, ohne weiteres bis zur Trockene abgedampft, hinterließ einen lackähnlichen, äußerst zerfließlichen, braunen, in Wasser sehr leicht löslichen Körper; er war stickstoffhaltig. Mehrere Male in Wasser gelöst, abfiltriert und bis zur Trockene eingedampft, dann im Exsikkator bis zum konstanten Gewicht getrocknet, gelangte er zur Analyse.

0·2870 *g* Substanz ergaben 0·1212 *g* H_2O und 0·495 *g* CO_2 oder 4·69% H und 46·09% C. Für Stickstoffbestimmung hatte ich leider keine Substanz mehr.

Weiter verarbeitete ich 0·387 *g* fein zermahlenen Produktes mit gewöhlicher konzentrierter Salpetersäure. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt keine Veränderung auch bei längerem Stehen ein. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade, am besten in einem Rohre, das in ein geräumiges, auf 80 bis 90° erhitztes Wasser enthaltendes Becherglas taucht, tritt die Reaktion bald ein. Nach etwa 20 Minuten löst sich das Produkt unter Stickstoffoxydentwicklung vollkommen klar auf; kocht man das Wasser im Becherglas noch eine Zeit lang auf, so scheidet sich durch Zusatz von Wasser zu der Reaktionsflüssigkeit gewöhnlich nichts aus oder aber es entsteht in geringer Menge ein gelber, feiner Niederschlag.

Die abfiltrierte saure Flüssigkeit, bis zur Trockene eingedampft, hinterließ einen gelben, in Wasser und Alkohol äußerst leicht löslichen, stickstoffhaltigen Körper in einer Menge von 0·449 *g*. Ohne weitere Reinigung gelangte er zur Analyse.

I. 0·2050 *g* Substanz ergaben 0·052 *g* H_2O und 0·2964 *g* CO_2 oder 2·87% H und 39·56% C.

II. 0·1278 *g* Substanz ergaben 5·6 Volumen N bei 740 *mm* und $t = 22°$ oder 4·85% N.

Nach Auflösen dieser Substanz in Wasser und Eindampfen hinterbleibt sie mit dunklerer Farbe, doch mit denselben mißlichen Eigenschaften.

0·115 *g* Substanz ergaben 0·1637 *g* CO_2 oder 40·16% C. Die Wasserstoffbestimmung mißglückte.

---

[1] Berthelot wies beim Erhitzen dieses Körpers für sich das Styrolen unter anderem nach.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_{30}H_{25}N_3O_{30}$, welche für C = 39·69%, für H = 2·75% und für N = 4·63% fordert.

Auffallend ist der so hohe Sauerstoffgehalt und der sehr geringe Kohlenstoffgehalt.

Nachdem ich auch bei der Muttersubstanz, dem kondensierten Acetylen, sowie auch bei dessen Bromderivaten, Di- und Tetrabromid, ebenfalls ein Manko an Kohlenstoff beobachtet habe, glaube ich nicht, daß analytische Fehler vorliegen, sondern daß diese Differenzen auf einer bisher nicht beobachteten Tatsache beruhen. Über diese äußere ich mich in der folgenden Mitteilung.

Über Leucin aus Kaseïn

von

Dr. **Fritz Heckel.**

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 31. Oktober 1907.)

Zd. H. Skraup und R. Witt haben bei der Einwirkung von Bromlauge auf Kaseïn *n*-Valeriansäure erhalten. Wenn durch einen Oxydationsprozeß Valeriansäure aus Kaseïn entsteht, ist jedenfalls zunächst an das Leucin zu denken. Das gewöhnliche Leucin ist aber eine Isobutylaminoessigsäure, welche die Muttersubstanz der Valeriansäure nicht sein kann. Es liegt daher der Gedanke nahe, besonders da neben dem länger bekannten Leucin in den Proteïnen auch schon ein Isoleucin, die 3-Methyl-4-Aminopentansäure nachgewiesen worden ist, daß auch ein normales Leucin vorhanden sein müsse. Aus diesem könnte durch Oxydation *n*-Valeriansäure entstehen. Diese Frage zu lösen, war die Aufgabe der folgenden Arbeit.

Als Material dienten Hydrolysierungsfraktionen des Kaseïns, welche durch Ausschütteln mit Ätheralkohol schon vor längerer Zeit gewonnen worden waren.

Sie lieferten im Vakuum eingedampft 2200 *g*, welche in bekannter Weise nach E. Fischer verestert und auf die freien Ester verarbeitet wurden.

Es wurden 858 *g* ätherlöslicher Ester erhalten, welche dann im Vakuum (10 bis 12 *mm*) destilliert und in drei Fraktionen aufgefangen wurden.

1. Fraktion 40 bis 60° wog 127 *g*.
2. Fraktion 60 bis 80° wog 20 *g*.
3. Fraktion 80 bis 115° wog 122 *g*.

Da in der Fraktion 80 bis 115° die Hauptmenge des Leucin enthalten ist, wurde nur diese verarbeitet und durch zehnstündiges Kochen mit Wasser verseift und fraktionell eingedampft.

Die erste Kristallisation wog feucht 36 *g*, die zweite 50 *g* und die dritte ebenfalls 50 *g*. Die ersten zwei Fraktionen wurden mit gefälltem Kupferoxyd in die Kupfersalze verwandelt. Aus der schwerstlöslichen Fraktion schied sich nach dem Filtrieren etwa 5 *g* Leucinkupfer ab, welches mit wenig heißem Wasser ausgekocht wurde.

Bei weiterem Eindampfen schieden sich aus den beiden Fraktionen tiefblaue Blättchen aus, die sich nach ihrem Kupfergehalte als ein Gemisch von Leucin- und aminovaleriansaurem Kupfer erwiesen und auch die von E. Fischer beschriebenen Eigenschaften zeigten.

Eine Trennung der beiden Säuren durch fraktionierte Kristallisation der Kupfersalze gelang mir nicht.

Daher wurden die freien Säuren durch Schwefelwasserstoff aus den vereinigten Kupfersalzen regeneriert und in die Chlorhydrate verwandelt. Diese wurden aus 50prozentiger Salzsäure umkristallisiert und dadurch fünf Fraktionen gewonnen.

Das schwerstlösliche Chlorhydrat (5 *g*) gab folgenden Chlorgehalt:

0·3246 *g* bei 100° getrocknete Substanz gab 0·2836 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für		Gefunden
	$C_6H_{14}NO_2Cl$	$C_5H_{12}NO_2Cl$	
Cl.....	21·15	23·08	21·60

Bei weiterem Umkristallisieren änderte sich der Chlorgehalt nicht.

0·3246 *g* Substanz, bei 105° getrocknet, gab 0·2838 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für		Gefunden
	$C_6H_{14}NO_2Cl$	$C_5H_{12}NO_2Cl$	
Cl.....	21·15	23·08	21·55

Das leichtestlösliche Chlorhydrat gab folgenden Chlorgehalt.

0·3158 *g* bei 105° getrocknete Substanz gab 0·2748 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_6H_{14}NO_2Cl$	Berechnet für $C_5H_{12}NO_2Cl$	Gefunden
Cl.....	21·15	23·08	21·65

Sämtliche Chlorhydrate wurden hierauf jeder für sich mit gefälltem Silberoxyd entchlort und wieder in die Kupfersalze verwandelt.

Aus dem schwerst- und leichtestlöslichen Chlorhydrat wurden durch fraktionierte Kristallisation nahezu nur Kristalle vom Ansehen des gewöhnlichen Leucinkupfers gewonnen, während die mittleren Fraktionen ein Gemisch von Leucin und Aminovaleriansäure waren.

Kupfersalz aus schwerstlöslichem Chlorhydrat:

0·6835 *g* bei 100° getrocknetes Salz gaben 0·1680 *g* CuO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{28}N_2O_4Cu$	Gefunden
Cu	19·64	19·63

Kupfersalz II, zweite Chlorhydratkristallisation:

0·1595 *g* bei 100° getrocknetes Salz gab 0·0410 *g* CuO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{28}N_2O_4Cu$	Berechnet für $C_{10}H_{24}N_2O_4Cu$	Gefunden
Cu	19·64	22·00	20·54

Das Kupfersalz aus Chlorhydrat 3 wurde nicht analysiert, weil es schon der Kristallform und Löslichkeit nach einem Gemisch der beiden Aminosäuren ähnelte.

Kupfersalz IV aus Chlorhydrat 4.

0·3885 *g* Kupfersalz bei 110° getrocknet gab 0·1038 *g* CuO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{28}N_2O_4Cu$	Berechnet für $C_{10}H_{24}N_2O_4Cu$	Gefunden
Cu	19·64	22·00	21·35

Kupfersalz V (aus dem leichtestlöslichen Chlorhydrat):

0·3417 *g* Kupfersalz bei 110° getrocknet gab 0·0833 *g* CuO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{28}N_2O_4Cu$	Gefunden
Cu	19·64	19·47

Aus dem Angeführten geht hervor, daß das Umkristallisieren des Gemisches von Leucin und Valin in Form der Salzsäureverbindung eine annähernde Trennung ermöglicht, wobei das Leucin in der schwerst- und in der leichtestlöslichen Fraktion wesentlich vorwaltet.

Aus den Kupfersalzen I und V wurde durch Schwefelwasserstoff das Leucin regeneriert und hiebei aus I 6·5 *g*, aus V 3 *g* Leucin erhalten. Mit dem ursprünglichen als schwerstlösliches Kupfersalz abgeschiedenen Leucin konnten also im ganzen 13 *g* Leucin von annähernder Reinheit isoliert werden.

Es wurde zunächst versucht, analog den Versuchen von Skraup und Witt,[1] Leucin mit Bromlauge zu oxydieren.

3 *g* Leucin (von der schwerstlöslichen Fraktion) wurden in 30 cm^3 $^n/_{10}$ NaOH gelöst und 10 cm^3 Bromlauge zufließen gelassen. Dabei trat in der Kälte gar keine Reaktion ein. Als dann auf dem kochenden Wasserbade erwärmt wurde, wurden 7 cm^3 N abgespalten. Nachdem im ganzen 28 cm^3 Bromlauge zugefügt worden waren, war ungefähr die Hälfte des N (17·4 cm^3) abgespalten.

Bei weiterem Zufügen von Bromlauge trat überhaupt keine Gasentwicklung mehr auf. In das Reaktionsgemisch wurde schwefelige Säure eingeleitet, bis alles Hypobromit reduziert war. Dann wurde mit Schwefelsäure angesäuert, mit

[1] Monatshefte für Chemie, *28*, 605 ff. (1907).

Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde durch Silberoxyd vom Bromwasserstoff befreit, mit Kalkmilch neutralisiert und eingedampft. Es konnte jedoch nur 0·1 *g* Kalksalz erhalten werden, welches nicht weiter untersucht wurde.

Infolge dieses Mißerfolges wurde mit Permanganat oxydiert.

Das Leucin wurde in Portionen zu je 2 *g* gelöst in 100 cm^3 Wasser mit je 4 *g* Kaliumpermanganat gelöst in 200 cm^3 H_2O versetzt und über Nacht stehen gelassen. Es war vollständige Entfärbung eingetreten, der Geruch nach Aldehyd aber noch deutlich wahrnehmbar, weshalb erwärmte und verdünnte Kaliumpermanganatlösung zugesetzt wurde, um die Oxydation vollständig zu machen. Es genügte der Zusatz von wenigen Tropfen einer einprozentigen Permanganatlösung und kurzes Erwärmen am Wasserbade.

Der ausgeschiedene Braunstein wurde abgenutscht und ausgekocht (dreimal). Das Filtrat wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert, und zwar solange, bis 2 cm^3 des Destillats, mit einem Tropfen Kalkwasser versetzt, deutlich alkalisch reagierten.

Das gesamte Destillat wurde nun mit Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und eingedampft. Hiebei bildete sich an der Oberfläche eine zähe Haut, welche das Abdunsten des Wassers erschwerte. Wenn man das Wasser jedoch im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure abdunsten ließ, so kristallisierte das Kalksalz in schönen Prismen aus.

Aus 6 *g* Leucin (schwerstlösliche Fraktion) wurden 2 *g* Kalksalz gewonnen. Dieses wurde umkristallisiert und mit dem zuerst umkristallisierenden Salz eine Löslichkeitsbestimmung gemacht.

0·5 *g* Substanz wurden in einer kleinen Eprouvette mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wassers versetzt und ein rascher Luftstrom zwei Stunden lang durchgesaugt. Dann wurde die Lösung von dem ungelöst Gebliebenen in ein gewogenes Wägeglas abgesaugt, eingedampft und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

2·9440 *g* Lösung gab Rückstand 0·3564 *g*, in 100 Teilen Wasser lösen sich somit bei der Versuchstemperatur von 23° also 14·32 Teile Kalksalz. Die Löslichkeit der Kalksalze der Valeriansäuren beträgt nach Adolf Lieben[1] für normal valeriansauren Kalk 8·3, für 2-methyl-pentansauren Kalk 20·6 und für isobutylessigsauren Kalk 35·0.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *15*, 404 ff. (1894).

Die Ca-Bestimmung gab Werte für valeriansauren Kalk.

0·3048 *g* bei 110° getrocknete Substanz gab 0·1707 *g* $CaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_4Ca$	Gefunden
Ca	16·56	16·04

Da durch die Kalkbestimmung die Abwesenheit homologer Verbindungen ausgeschlossen ist, muß ein Gemisch vorliegen, von welchem *n*-Valeriansäure eben die Hälfte beträgt, demnach das oxydierte Leucin auch *n*-Aminocapronsäure enthalten muß.

Durch Eindampfen der Mutterlauge dieses Kalksalzes wurde eine zweite Kristallisation erhalten (1 *g*), mit der ebenfalls eine Löslichkeitsbestimmung, wie oben beschrieben, vorgenommen wurde.

2·5011 *g* Lösung gab 0·6032 *g* Rückstand.

In 100 Teilen Wasser lösen sich bei 23°: 32·82 Teile Kalksalz.

Die Ca-Bestimmung gab folgende Werte:

0·2676 *g* bei 110° getrocknete Substanz gab 0·0635 *g* Ca O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_4Ca$	Gefunden
Ca	16·56	16·76

Diese Fraktion besteht demnach fast nur aus isovaleriansaurem Salz.

Auch die 3 *g* Leucin, erhalten aus der leichtestlöslichen Fraktion der Chlorhydrate, wurden wie oben oxydiert und das Calciumsalz hergestellt. Hiebei wurde 1 *g* Kalksalz erhalten, welches ebenfalls in Prismen kristallisierte.

0·5295 *g* Lösung gab 0·1382 *g* Rückstand.

In 100 Teilen Wasser lösen sich bei 23°: 35·32 Teile Kalksalz.

Die Ca-Bestimmung ergab dagegen einen zu hohen Wert:

0·1224 *g* bei 110° getrocknete Substanz gab 0·0312 *g* CaO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_4Ca$	Gefunden
Ca	16·56	17·99

Der ungelöste Rückstand wurde abermals mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wassers versetzt und wieder eine Löslichkeitsbestimmung durchgeführt.

1·8966 *g* Lösung gab 0·4937 *g* Rückstand.

In 100 Teilen Wasser lösen sich bei 23°: 35·19 Teile Kalksalz.

Die Ca-Bestimmung ergab folgende Werte:

0·2996 *g* bei 110° getrocknete Substanz gab 0·0753 *g* CaO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_4Ca$	Gefunden
Ca	16·56	17·97

Dieses Kochsalz dürfte stark durch buttersauren Kalk verunreinigt sein, der 18·23% Ca enthält.

Das von mir untersuchte Leucin aus Kaseïn enthält nach meinen Versuchen eine sehr kleine Menge *α*-Amino-*n*-Capronsäure. Es muß wohl berücksichtigt werden, daß nur ein kleiner Teil des Leucins in kristallisierte Form zu bringen war. Immerhin muß es fraglich erscheinen, ob die Angabe von Kwizda, der aus Kaseïn-Leucin durch Jodwasserstoffsäure *p*-Capronsäure erhalten zu haben erklärt, richtig ist.

Über katalytische Esterumsetzung II.

von

R. Kremann.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Oktober 1907.)

Die Veröffentlichung von M. J. Stritar und R. Fanto »Zur Theorie des Verseifungsprozesses III.«[1] veranlaßt mich, über die Fortführung der vor einiger Zeit veröffentlichten Untersuchungen »Über katalytische Esterumsetzung«[2] zu berichten, sowie eine mißverständliche Deutung meiner Versuche durch genannte Autoren durch ein ad hoc aufgenommenes Untersuchungsmaterial richtigzustellen.

Der Kernpunkt des damals[2] mitgeteilten Materials war die Beobachtung, daß in absolut alkoholischer Lösung die Ester mehrwertiger sowie höher molekularer einwertiger Alkohole sich zum allergrößten Teil in Ester des als Lösungsmittel fungierenden Alkohols umsetzen, indem diese mehrwertigen, beziehungsweise höher molekularen Alkohole in Freiheit gesetzt werden. Diese Reaktion verläuft jedoch, wie ich nachweisen konnte, selbst bei höheren Temperaturen mit kaum nachweisbarer Geschwindigkeit, wird aber durch Hydroxylionen selbst in sehr geringer Konzentration ganz enorm beschleunigt, so daß z. B. bei Zugabe von 1·46% der zur vollständigen Verseifung nötigen Menge Natriumhydroxyd zu einer 0·2normalen Triacetinlösung bei 25° in 30 Minuten

---

[1] Monatshefte für Chemie, *28* (1907), 383.

[2] Monatshefte für Chemie, *26* (1905), 783.

bereits 92% Triacetin sich in Äthylacetat umgewandelt hatten.[1] Diese Beobachtung war damals dahin gedeutet worden, daß in einer alkoholischen Lösung solcher Ester mehrwertiger Alkohole und hoher molekularer einwertiger Alkohole ein Gleichgewicht vorliegt, zwischen diesen und dem Ester des als Lösungsmittel fungierenden Alkohols, im Falle einer äthylalkoholischen Lösung von Triacetin, also zwischen Triacetin und Äthylalkohol einerseits, Glycerin und Äthylacetat andrerseits, nach dem Schema:

$$C_3H_5O_3(OC_2H_3)_3 + 3C_2H_5OH \rightleftarrows C_3H_5(OH)_3 + 3C_2H_5O.OC_2H_3. \quad (1)$$

Unter den damals gewählten Versuchsbedingungen, das war in 0·2normaler Lösung, war infolge des großen Überschusses an Alkohol das Gleichgewicht sehr nach der linken Seite verschoben. Demgemäß wurden in allen Fällen gegen 90% des vorhandenen Triacetins in Äthylacetat umgewandelt.

Ich habe nun versucht, durch Variieren der Alkohol- und Triacetinkonzentration zu zeigen, daß die Menge gebildeten Äthylacetats bei Verringerung der Alkoholkonzentration abnimmt, bei Steigerung der Triacetinkonzentration wieder zunimmt.

Diese aus obigem Gleichgewichte resultierende Folgerung ließ sich ganz exakt nachweisen und konnte die Gleichgewichtskonstante obiger Reaktion ermittelt werden. Es ist hier zu bemerken, daß in Analogie mit der stufenweisen Verseifung von Estern mehrwertiger Alkohole durch Natriumhydroxyd die Umsetzung von Triacetin mit Alkohol auch stufenweise erfolgen dürfte über Diacetin und Monacetin, der Reihe nach, nach folgenden Formeln:

---

[1] Die Herren Stritar und Fanto finden statt des von mir zur Bezeichnung dieses Phänomens vorgeschlagenen Ausdruckes »katalytische Esterumsetzung« oder »Esteraustausch« die Bezeichnung »Umesterung« für richtiger. Ich kann beim besten Willen eine wesentliche Verbesserung durch diese Bezeichnung nicht erkennen; da mir der Ausdruck »katalytische Esterumsetzung« sprachüblicher dünkt, sei derselbe im folgenden beibehalten.

$$\begin{array}{l} CH_2OHC_2H_3 \\ | \\ CH\ OHC_2H_3 \\ | \\ CH_2OOC_2H_3 \end{array} + C_2H_5OH \quad \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH\ OOC_2H_3 \\ | \\ CH_2OOC_2H_3 \end{array} + C_2H_5.OOC_2H_3. \quad (2)$$

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH\ OOC_2H_3 \\ | \\ CH_2OOC_2H_3 \end{array} + C_2H_5OH \rightarrow \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH\ OH \\ | \\ CH_2OOC_2H_3 \end{array} + C_2H_5.OOC_2H_3. \quad (3)$$

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH\ OH \\ | \\ CH_2OOC_2H_3 \end{array} + C_2H_5OH \rightarrow \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH\ OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + C_2H_5OOC_2H_3. \quad (4)$$

Bezeichnen wir die Konzentrationen von Triacetin, Glycerin, Äthylalkohol, Äthylacetat der Reihe nach als C_t, C_g, C_a, C_e von Monacetin und Diacetin als C_m und C_d, so gelten für die einzelnen der obigen drei Gleichungen folgende Gleichgewichtsbedingungen der Reihe nach:

$$C_t . C_a = k_1 C_d . C_e, \quad (5)$$

$$C_d . C_a = k_2 C_m . C_e, \quad (6)$$

$$C_m . C_a = k_3 C_g . C_e. \quad (7)$$

Durch Multiplikation der drei Gleichungen und Umformung erhält man die Beziehung:

$$\frac{C_t . C_a^3}{C_g . C_e^3} = k_1 k_2 k_3 = K. \quad (8)$$

Diese Konstante K entspricht also gewissermaßen dem direkten Verlaufe der Reaktion nach Gleichung (1). Die Konstante K wurde unter der näherungsweisen Annahme berechnet, daß alles nicht umgesetzte Triacetin als solches vorhanden ist, da eine analytische Bestimmung von Triacetin, Diacetin und Monacetin nebeneinander unmöglich ist. Der hiebei gemachte geringe Fehler fällt um so weniger ins Gewicht, als ja

auch bei Annahme einer größeren als der Wirklichkeit entsprechenden Triacetinkonzentration die Glycerinkonzentration im gleichen Maße wächst. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes wie der unvermeidlichen Versuchsfehler wurde K in befriedigender Konstanz zu 12·5 im Mittel ermittelt.

Nun ist es eine allgemeine Regel, daß Katalysatoren beide zum Gleichgewicht führenden Reaktionen in gleichem Sinne beschleunigen. Es müßten also Hydroxylionen auch die Bildung von Triacetin aus Äthylacetat und Glycerin merklich beschleunigen. Ich habe eine Reihe von Versuchen in dieser Hinsicht angestellt, indem Äthylacetat und Glycerin mit geringen Mengen alkoholischer Natriumhydroxydlösung, eventuell unter Zugabe von größeren Mengen von absolutem Alkohol längere Zeit geschüttelt wurden.

Die zahlreichen Versuche ergaben denn auch, daß sich ganz erhebliche Mengen von nicht flüchtigem Triacetin — vermutlich auch Di- und Monacetin, was natürlich nicht zu entscheiden war — gebildet hatten. Unter den günstigsten Versuchsbedingungen, das war bei Anwendung eines großen Glycerinüberschusses, hatten sich über 20% des verwendeten Äthylacetats in nicht flüchtige Ester des Glycerins verwandelt.

Wenn es auch nicht gelang, das Gleichgewicht auch von dieser Seite her zu erreichen, jedenfalls weil hier vor Erreichung des Gleichgewichtes der Katalysator unwirksam wird, so steht doch jedenfalls das eine fest, daß auch in diesem Falle der Katalysator, OH-Ionen, beide zum Gleichgewicht führenden Reaktionen beschleunigt.

Und nun möchte ich kurz auf die Besprechung der Veröffentlichung der Herren Stritar und Fanto übergehen. Die genannten Verfasser leiten ihre Veröffentlichung mit dem Satz ein:

»Unsere Auffassung, derzufolge bei Einwirkung von alkoholischer Lauge auf Glyceride neben Umesterung und Verseifung von Ester auch Verseifung von Glycerid in hervorragendem Maße stattfindet, steht im Widerspruche mit der von Kremann vertretenen Anschauung, nach der eine Verseifung von Glycerid ohne vorherige Umwandlung in Ester ausgeschlossen ist.«

Diese Wiedergabe meiner Auffassung beruht offenbar auf einer mißverständlichen Deutung seitens der Herren Stritar und Fanto. Ich bin mir nicht bewußt, mich irgend so ausgedrückt zu haben, als ob eine Verseifung von Glycerid ohne vorherige Umwandlung in Ester ausgeschlossen sei. Tatsache aber ist, daß unter den von mir seinerzeit gewählten Versuchsbedingungen der Verseifungsvorgang praktisch zu vernachlässigen ist gegenüber der Geschwindigkeit, mit der die katalytische Esterumsetzung von statten geht. Eine eventuell erfolgende Verseifung würde sich, wie auch die genannten Autoren ganz richtig bemerken, in gleicher Weise zwischen Triacetin und Äthylacetat verteilen, wie aus Analogie mit den wässerigen Lösungen zu schließen ist.[1]

Die Versuche, die seinerzeit von mir bezüglich der Bildung von Äthylacetat aus Triacetin in absolut alkoholischer Lösung gemacht worden waren, sind in zwei Gruppen zu scheiden:

I. Versuche bei 60°. Hier wurde eine 0·2molare Triacetinlösung mit alkoholischer Natronlauge versetzt, und zwar mit wechselnden Mengen — von 94 bis 0·7% — der zur vollständigen Verseifung vorhandenen Esters nötigen Menge. Es ergab sich, daß bei Anwendung von 94% bis etwa 3% der zur vollständigen Verseifung nötigen Menge sofort nach dem Vermischen die maximale Menge Äthylacetat, d. i. zirka 90%, gebildet wird, bei geringerem Natriumhydroxyd als 3% nimmt die Menge des momentan gebildeten Äthylacetats mit sinkender Natriumhydroxydkonzentration immer mehr und mehr ab. Die Herren Stritar und Fanto bemerken, daß bei Anwendung von 3% Natriumhydroxyd der Prozeß meßbar langsam und nicht, wie ich fand, momentan verläuft; leider geben die Autoren keine Versuchstemperatur an. Ich vermute jedoch, daß sie bei niedrigerer Temperatur arbeiteten. Hier ist die Reaktionsgeschwindigkeit der katalytischen Esterumsetzung geringer, so daß die Reaktion langsamer verläuft und meßbar wird. Ich habe ja

II. unter den Versuchen bei 25° die Reaktionsgeschwindigkeit bei Anwendung von zirka 3% auch gemessen (siehe Monats-

---

[1] Monatshefte für Chemie, *27* (1906), 610.

hefte für Chemie, *26* [1905], p. 816 und Fig. 2). Aus diesen letzteren Versuchen geht hervor, daß noch bei Konzentrationen von 0·58% NaOH in zirka einer Stunde die Reaktion zu Ende ist.

Und nun zum Vorgang der Verseifung. Dieser ist in allen Fällen, wie ich sie untersuchte, zu vernachlässigen. Der Vorgang der Verseifung verläuft nämlich, wie ich beobachten konnte, in absolut alkoholischer Lösung, d. i. etwa 99·9prozentiger Alkohol, zirka 1000mal langsamer als in wässeriger Lösung ceteris paribus.[1] Bei 25° z. B. beträgt die Verseifungsgeschwindigkeitskonstante 0·0075 im Mittel (6·2 in Wasser).

Wohl aber wird schon geringer Wassergehalt des Alkohols bewirken können, daß merkliche Verseifung eintritt. Ich hatte ja seinerzeit gezeigt,[2] daß geringe Wassermengen die Verseifungsgeschwindigkeit in alkoholischer Lösung enorm steigern können. So ist in 95prozentigem Alkohol die Verseifungsgeschwindigkeit etwa 20mal größer als in 99·9prozentigem, die Verseifungsgeschwindigkeitskonstante beträgt hier bei 25° 0·13 im Mittel.

Es wird also bei 25° die Esterverseifung bei der Reaktion der katalytischen Esterumsetzung kaum bemerkbar sein. Bei 60° wird natürlich infolge der gesteigerten Reaktionsgeschwindigkeit Verseifung eintreten, sie wird sich aber immer innerhalb geringer Grenzen halten, solange man in absolut alkoholischer Lösung arbeitet. Da nun die Hauptmenge der vorhandenen Ester infolge der hohen Reaktionsgeschwindigkeit sofort nach dem Vermischen der Triacetin- und Natriumhydroxydlösung als Äthylacetat vorliegt, — gegen 90% — so werden bei der gleichmäßigen Konkurrenz der HO-Ionen um die beiden Ester die Mengen verseiften Äthylacetats und Triacetins etwa stehen im Verhältnisse 9 : 1, d. h. es wird also hauptsächlich Äthylacetat verseift.

Wenn wir nun statt absolutem Alkohol wasserhaltigen verwenden, wird natürlich der Betrag verseiften Esters dem Wassergehalte proportional zunehmen. Nebenstehende graphische Darstellung (Fig. 1) stellt die Abhängigkeit des verseiften

---

[1] Monatshefte für Chemie, *26* (1905), 279.

[2] Monatshefte für Chemie, *26* (1905), 279.

Anteiles von dem Wassergehalte des Alkohols bei 60° etwa nach einer Reaktionsdauer von einer Minute dar. Man sieht, daß in absolutem Alkohol nach einer Minute nur zirka 3% Ester verseift worden sind, während in 91prozentigem Alkohol bei 60° nach einer Minute bereits 48% Ester verseift sind.

Ich glaube nun, die mißverständliche Auffassung der Herren Stritar und Fanto richtiggestellt und gezeigt zu haben, daß die Widersprüche mit meinen Versuchsergebnissen nur scheinbare sind.

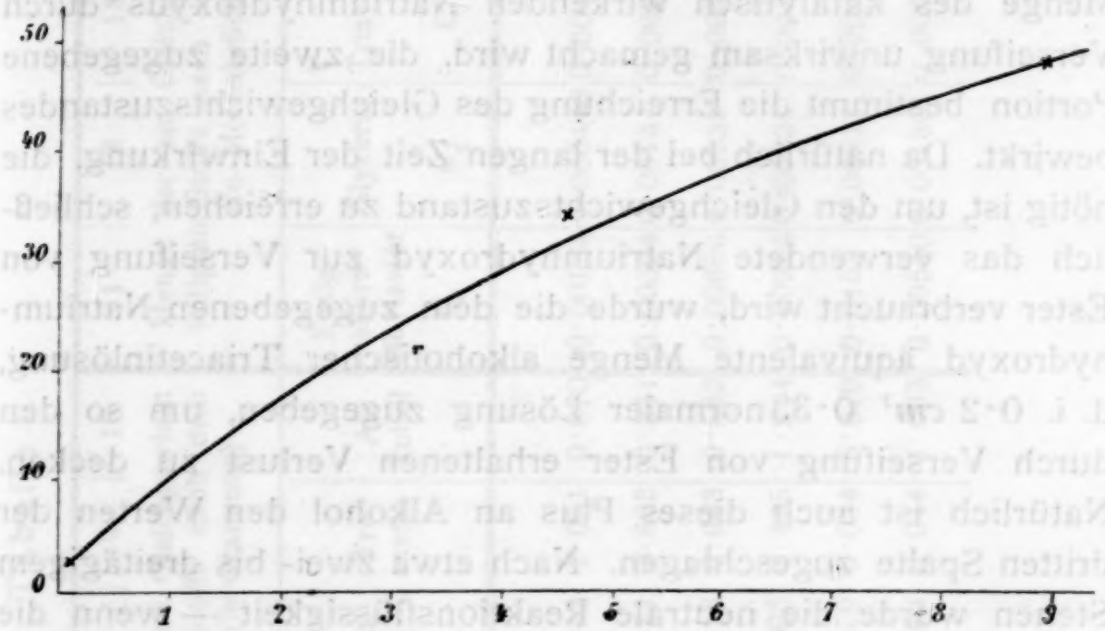


Fig. 1.

Anhangsweise teile ich im experimentellen Teile noch Versuche mit über die Abhängigkeit der gebildeten Äthylacetatmenge aus Diäthyldiacetylweinsäure und Diacetylweinsäure von der Menge zugegebener alkoholischer Natriumhydroxydlösung. Die gewonnenen Versuchsergebnisse sind ganz analog den Verhältnissen bei der Bildung von Äthylacetat aus Diäthyltetracetylschleimsäure und Tetraacetylschleimsäure, was von gewissem theoretischen Interesse ist.

Experimenteller Teil.

1. Bestimmung des Gleichgewichtes des Systems (bei 25°)

$$C_3H_5O_3(OC_2H_3)_3 + 3\,C_2H_5OH \rightleftarrows C_3H_5(OH)_3 + 3\,C_2H_5.OO\,C_2H_3.$$

Behufs Festlegung obigen Gleichgewichtes wurden bestimmte Mengen von Triacetin mit verschiedenen Mengen

absolutem Äthylalkohol unter sukzessiver Zugabe von zweimal je 0·1 *cm*³ von 0·1normaler alkoholischer Natronlauge im Thermostaten bei 25° erwärmt. Die Mengen von Triacetin sind in der zweiten, die von ursprünglich angewendetem Äthylalkohol plus der mit dem alkoholischen Natriumhydroxyd zugegebenen Menge Alkohol in der dritten Spalte der folgenden Tabelle 1 wiedergegeben.

Die Zugabe der alkoholischen Natriumhydroxydlösung in zwei gesonderten Partien hatte den Zweck, daß, falls die erste Menge des katalytisch wirkenden Natriumhydroxyds durch Verseifung unwirksam gemacht wird, die zweite zugegebene Portion bestimmt die Erreichung des Gleichgewichtszustandes bewirkt. Da natürlich bei der langen Zeit der Einwirkung, die nötig ist, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen, schließlich das verwendete Natriumhydroxyd zur Verseifung von Ester verbraucht wird, wurde die dem zugegebenen Natriumhydroxyd äquivalente Menge alkoholischer Triacetinlösung, d. i. 0·2 *cm*³ 0·33normaler Lösung zugegeben, um so den durch Verseifung von Ester erhaltenen Verlust zu decken. Natürlich ist auch dieses Plus an Alkohol den Werten der dritten Spalte zugeschlagen. Nach etwa zwei- bis dreitägigem Stehen wurde die neutrale Reaktionsflüssigkeit — wenn die Lösung noch alkalisch war, wurde mit alkoholischer Salzsäure neutralisiert — mit überschüssigem absoluten Alkohol versetzt und im Wasserbade das Äthylacetat mit dem überschüssigen Alkohol abdestilliert. Das Destillat wurde mit wässeriger Natronlauge verseift, desgleichen der Rückstand. Die verbrauchten Alkalimengen gaben in $^1/_{10}$-normaler Lösung die Spalten 4 und 5 wieder. In Spalte 6 ist die Anzahl der um $^1/_{10}$-normalen Alkalis eingetragen, wie sie sich aus der Menge des angewandten Triacetins und der aus den Werten der Spalte 4, dem Alkaliverbrauch bei Verseifung des gebildeten Äthylacetats, theoretisch berechnen lassen, als nötig zur Verseifung des unveränderten Triacetins. Man sieht, die Übereinstimmung ist im Hinblick auf die unvermeidlichen Verluste, vermutlich an flüchtigem Äthylacetat, mit den tatsächlich gefundenen Werten der Spalte 5 eine recht befriedigende.

Tabelle 1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Nr.	Menge Triacetin (vor dem Versuche)	Menge Alkohol (vor dem Versuche)	Zur Verseifung der Ester nötige Menge $^1/_{10}$-normales Alkali: im Destillat	im Rückstand: gef.	im Rückstand: ber.	Menge der am Gleichgewicht beteiligten Stoffe nach dem Versuch (in Grammen): Essigsäureäthylester	Glycerin	Triacetin	Alkohol	Menge der am Gleichgewicht beteiligten Stoffe nach dem Versuch (in Molenbrüchen): Essigsäureäthylester C_e	Glycerin C_g	Triacetin C_t	Alkohol C_a	$K = \frac{C_t \cdot C_a^3}{C_e^3 \cdot C_g}$
1	1·148	0·132	13·4	145·8	144·6	0·118	0·041	1·051	0·070	0·00134	0·000446	0·00482	0·00152	16·1
2	1·148	0·532	39·4	117·9	118·6	0·347	0·121	0·862	0·351	0·00394	0·00131	0·00395	0·00763	17·3
3	1·148	0·912	69·4	88·3	88·5	0·612	0·213	0·643	0·592	0·00696	0·00232	0·00295	0·0129	7·7
4	1·148	1·672	99·5	57·9	58·5	0·875	0·305	0·425	1·214	0·00994	0·00332	0·00195	0·0264	11·0
5	1·148	6·384	154·0	3·5	4·0	1·346	0·470	0·034	5·679	0·0153	0·00511	0·000156	0·124	16·0
6	0·436	1·281	54·0	3·8	6·0	0·475	0·166	0·044	1·033	0·00540	0·00180	0 000200	0·0225	8·1
													Im Mittel...	**12·7**

In Kenntnis der ursprünglich angewandten Mengen von Triacetin und Alkohol sowie der beim Versuche gebildeten Menge Äthylacetat, die sich aus den Werten der Spalte 5 berechnen läßt, beziehungsweise den sich aus Spalte 5 oder 6 ergebenden Mengen unveränderten Triacetins, kann man nun die Menge, beziehungsweise Molekularkonzentration der am Gleichgewichte beteiligten vier Stoffe ermitteln. Die Mengen von Äthylacetat, Glycerin, Triacetin und Alkohol in Grammen sind der Reihe nach in den Spalten 7, 8, 9 und 10, die Molekularkonzentrationen dieser vier Stoffe als C_e, C_g, C_t und C_a in den Spalten 11, 12, 13 und 14 eingetragen. Die letzte Spalte schließlich, Spalte 15, ergibt die Werte der Gleichgewichtskonstanten K, wie sie sich nach der im theoretischen Teil abgeleiteten Formel (8):

$$\frac{C_a^3 . C_T}{C_g . C_e^3} = K$$

berechnen läßt. Die einzelnen Werte weichen recht erheblich vom Mittelwert ab. Allein, wenn man bedenkt, daß es unvermeidlich ist, daß etwas Äthylacetat beim Destillieren beim Rückstand, der Triacetin enthält, zurückbleibt, andrerseits etwas Triacetin mit in das Destillat mitgerissen wird und daß diese Folgen der nicht exakt durchführbaren Trennung sich dann bei der Berechnung doppelt, sowohl bei den Äthylacetat- als bei den Triacetinwerten, bemerkbar machen, so kann man mit der Konstanz der Größenordnung nach ganz zufrieden sein. Die Gleichgewichtskonstante ergibt sich also zu $12 \cdot 7$ im Mittel.

2. Versuche über die katalytische Beschleunigung der Reaktion $C_3H_5(OH)_3 + 3\,C_2H_5OOC_2H_3 \rightarrow C_3H_5(OOC_2H_3)_3 + C_2H_5OH$ durch OH-Ionen bei 25°.

Da es, wie eingangs erwähnt, eine allgemeine Regel ist, daß ein Katalysator beide zu einem Gleichgewichte führenden Reaktionen beschleunigt, so war es zu erwarten, daß OH-Ionen in Form einer alkoholischen Lösung von Natriumhydroxyd die Bildung von Triacetin, beziehungsweise Di- und Monacetin, was natürlich nicht zu entscheiden ist, aus Glycerin und Äthylacetat katalytisch beschleunigen würden.

Tabelle 2.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Nr.	Menge der zusammengebrachten Stoffe			Menge der in einzelnen Partien zugegebenen alkoholischen Natronlauge 0·23 normal	Verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter $^1/_{10}$ normales Alkali			Nach dem Versuche vorhandene Menge der am Gleichgewicht beteiligten Stoffe			
	Glycerin	Äthylacetat	Alkohol		im Rückstand	im Destillat	für den angewandten Ester	Glycerin	Äthylacetat	Alkohol	Glycerinester
0	0·188	0·546	—	—	0·2	61·7	61·9	0·187	0·544	0·001	**0·0015**
1	0·188	0·546	—	0·1 *cm*³	1·8	60·0	61·8	0·182	0·530	0·084	**0·013**
2	0·188	0·546	—	0·1+0·1	5·3	56·8	62·1	0·172	0·499	0·176	**0·039**
3	17·100	0·546	—	0·2	10·9	51·2	62·1	17·067	0·450	0·202	**0·079**
4	17·100	0·546	—	0·2+0·1	12·9	49·0	61·9	17·060	0·430	0·287	**0·094**
5	0·188	0·546	7·600	0·2	3·1	58·7	61·8	0·178	0·419	7·766	**0·023**
6	0·188	0·546	3·800	0·2	3·7	57·8	61·5	0·177	0 513	3·969	**0·027**
7	0·188	0·546	2·280	0·2	4·4	57·7	62·1	0·174	0·506	2·452	**0·032**
8	0·188	0·546	1·520	0·2	4·2	57·8	62·0	0·175	0·509	1 691	**0·031**
9	0·188	0·546	—	0·2	4·9	56·1	61·0	0·173	0·503	0·175	**0·036**
10	0·188	0·546	—	0·2+0·1	6·1	55·6	61·7	0·169	0·492	0·256	**0·044**
11	11·400	0·546	—	0·2+0·1	13·1	48·4	61·5	11·360	0·431	0·288	**0·095**
12	22·800	0·546	—	0·2+0·1	16·2	45·2	61·4	22·751	0·403	0·303	**0·118**
13	0·188	8·990	—	0·2+0·2	4·9	—	—	0·173	8·947	0·327	**0·036**
14	0·188	17·980	—	0·2+0·2	6·3	—	—	0·169	17·925	0·333	**0·046**

Die Versuche, die in Tabelle 2 niedergelegt sind, bestätigten in der Tat diese Vermutung.

Zunächst wurde ein Nullversuch angestellt, indem 0·188 *g* Glycerin mit 0·546 *g* Äthylacetat ohne Zugabe von alkoholischer Natronlauge vermischt und dann im Wasserbade das Äthylacetat abdestilliert wurde. Es ergab sich, daß nur 0·2 cm^3 $^1/_{10}$-normales Alkali für den Rückstand, der in späteren Versuchen das gebildete Triacetin enthalten sollte, verbraucht wurden. Dieser Verbrauch hat seinen Grund darin, daß eben noch etwas Äthylacetat zurückbleibt. Die Menge ist also so gering, daß sie etwa 0·0015 *g* Triacetin entspräche. Nun ist bei späteren Versuchen, die die Bildung von Triacetin dokumentieren sollen, der Alkaliverbrauch für den Rückstand der nächst höheren Größenordnung, so daß diese geringe, bei der Destillation im Rückstand verbleibende Menge Äthylacetat vernachlässigt werden kann. Die erste Spalte der Tabelle 2 gibt die Versuchsnummer wieder. Der Nullversuch ist mit 0 eingetragen. Die zweite Spalte gibt die Menge verwendeten Glycerins, die dritte die von Äthylacetat und die vierte die Menge von eventuell zugegebenem Äthylalkohol an. Die nächste Spalte 5 gibt die Anzahl Kubikzentimeter 0·23 normaler alkoholischer Natronlauge wieder, die zur Reaktionsmischung zugegeben wurden. Die Angabe von zwei durch ein Pluszeichen verbundenen Zahlenwerte gibt an, daß die Zugabe der alkoholischen Natriumhydroxydlösung in zwei Partien erfolgte, die eine sofort, die andere nach eintägigem Schütteln, beziehungsweise Erwärmen der Reaktionsmasse im Thermostaten bei 25°. In Spalte 6 ist der Alkaliverbrauch im Rückstand, der gebildetem Triacetin entspricht, in Spalte 7 der Alkaliverbrauch im Destillat, der unverändert gebliebenem Äthylacetat entspricht, in Spalte 8 die Summe beider, entsprechend der Gesamtmenge angewandten Esters eingetragen. Die folgenden vier Spalten enthalten die Mengen der vier am Gleichgewicht beteiligten Stoffe nach Abbruch der Reaktion, Spalte 9 und 10 die Mengen nicht umgesetzten Glycerins, beziehungsweise Äthylacetats, Spalte 11 den gebildeten, in den Versuchen 5, 6, 7 und 8 auch noch unverbrauchten Alkohol, und Spalte 12 endlich die gebildeten Mengen von nicht flüchtigem Glycerinester, wie sie sich aus

Spalte 6 berechnen. Die Werte sind natürlich etwas höher als der Wirklichkeit entspricht, um den Betrag des im Rückstand bei der Destillation verbliebenen Äthylacetats, der aber nur sehr klein ist. Wie sich aus dem in der ersten Horizontalreihe in Spalte 12 eingetragenen Wert ergibt, entspricht er nur 0·0015 *g* Triacetin.

Wenn wir nun zur Diskussion der erhaltenen Versuchsresultate übergehen, so sieht man zunächst aus Versuch 1, daß beim Schüttteln von 0·188 *g* Glycerin mit 0·546 *g* Äthylacetat unter Zugabe von 0·1 cm^3 0·23normaler alkoholischer Natronlauge 0·013 *g* Glycerinester sich bilden, also fast das Zehnfache der beim Nullversuch durch Zurückbleiben von Äthylacetat sich scheinbar ergebenden Menge. Gibt man nun, wie bei Versuch 2 es der Fall ist, nach eintägigem Schütteln eine neue Menge Katalysator zu, als Ersatz für den verbrauchten, so steigert sich die Ausbeute auf 0·039 *g* Glycerinester. Gibt man von vornherein (Versuch 9) gleich die doppelte Menge katalytisch wirkender alkoholischer Natronlauge zu, so ist nach eintägigem Schütteln die Ausbeute an Glycerinester 0·036 *g*, die bei weiterer Zugabe von 0·1 cm^3 0·23normaler Natronlauge bis auf 0·044 *g* gesteigert werden kann (Versuch 10).

Bei den Versuchen 5, 6, 7 und 8 gab ich zum Reaktionsgemisch noch verschiedene Mengen von Alkohol, in der Meinung, daß durch die so entstandene Lösung Bildung eines homogenen Systems der Katalysator wirksamer werden würde. Jedoch überwiegt hier der Nachteil, daß durch Zugabe von Alkohol das Gleichgewicht nach der Seite der Äthylacetatbildung und Zerfall von Triacetin verschoben wird, so daß die Ausbeuten an Glycerinester hier nur zwischen 0·023 und 0·032 *g* liegen.

Eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit kann man dadurch erzielen, daß man durch Anwendung von Glycerinüberschuß (Versuche 3, 4, 11 und 12) das Gleichgewicht nach der Triacetinbildungsseite verschiebt. In der Tat sind hier die Ausbeuten an Glycerinester am größten.

Ähnlich wie bei früheren Versuchen steigt die Ausbeute, wenn man nach eintägigem Schütteln noch eine zweite Partie

alkoholischer Natronlauge zugibt (vergl. Versuch 3 gegen 4). Anderseits ist die Ausbeute um so größer, je größer der angewandte Glycerinüberschuß ist (vergl. Versuch 11 gegen 12). So wurde bei Kombination beider begünstigenden Einflüsse in Versuch 12 die höchste Glycerinesterausbeute von 0·118 *g* beobachtet, welche fast 20% des angewendeten Äthylacetats ausmacht. Den gleichen theoretischen Einfluß wie die Steigerung der Glycerinkonzentration mußte auch die Steigerung der Äthylacetatkonzentration haben. Allein bei solchen Versuchen (13 und 14) ergab sich, daß die Ausbeuten an Glycerinester nur relativ sehr gering sind, 0·036 und 0·046 *g*. Es dürfte hier eben der Katalysator durch den in hoher Konzentration vorhandenen Ester rascher unwirksam gemacht werden als bei den anderen Versuchen.

Wenn es auch bei keinem der Versuche gelang, das Gleichgewicht zu erreichen, vermutlich weil eben im Gegensatze zu den Versuchen der Abspaltung von Äthylacetat aus Triacetin, bei denen in sehr verdünnter alkoholischer Lösung gearbeitet wurde, hier der Katalysator, OH-Ionen, durch die bei diesen Versuchen in relativ höherer Konzentration der Ester viel rascher verbraucht und unwirksam wird, so steht das eine doch sicher fest, daß der Katalysator, OH-Ionen, auch die Bildung von Triacetin, aus Glycerin und Äthylacetat, die zweite zum Gleichgewicht:

$$C_3H_5(OH)_3 + 3C_2H_5OOC_2H_3 \rightleftarrows C_3H_5O_3(OC_2H_3)_3 + 3C_2H_5OH$$

führende Reaktion beschleunigt.

3. Über den Einfluß des Wassergehaltes des Alkohols auf die Reaktion der katalytischen Esterumsetzung bei 60°.

Aus meinen Versuchen über die Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat und die Geschwindigkeit der katalytischen Esterumsetzung geht zweifelsohne die Tatsache hervor, daß bei Zimmertemperatur beim Zusammenbringen von Triacetin in absolut alkoholischer Lösung mit größeren Mengen alkoholischer Natronlauge etwa eine Minute nach dem Vermischen, innerhalb welcher sich bei Anwendung von genügender

Konzentration der katalytisch wirkenden OH-Ionen die maximale Menge bildbaren Äthylacetats sich gebildet hat, eine Verseifung kaum nachweisbar sein würde. Beim Arbeiten bei 60° wird natürlich die Verseifungsgeschwindigkeit erheblich größer sein, aber immer noch so gering, daß keine größeren Mengen Ester verseift werden.

Anders verhält es sich beim Arbeiten mit wasserhaltigem Alkohol. Hier wird mit steigendem Wassergehalte die Menge verseiften Esters rasch zunehmen. Die diesbezüglichen Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 3 niedergelegt.

Es wurden bei den Versuchen je 10 cm^3 einer 0·193-molaren, absolut alkoholischen Triacetinlösung, eventuell einer solchen von 96·7-, 95·4- und 91·1prozentigem Alkohol gelöst und mit einer entsprechenden alkoholischen Natriumhydroxydlösung versetzt, teils bei 60, teils bei 25°. Nach einer Minute Reaktionsdauer wurde nun rasch mit alkoholischer Salzsäurelösung bestimmten Gehaltes neutralisiert, wobei sich aus der Differenz der früher angewendeten Natronlauge und der verbrauchten Salzsäure direkt der verseifte Anteil ermitteln ließ. Sodann wurde destilliert, im Destillat das vorhandene Äthylacetat, im Rückstand das vorhandene Triacetin durch Verseifung mit wässeriger Natronlauge bestimmt.

Die Tabelle 3 enthält in der ersten Vertikalspalte die Versuchsnummer, in der zweiten die Versuchstemperatur, in der dritten Spalte ist der Prozentgehalt der verwendeten alkoholischen Lösungen an Wasser eingetragen. Die nächste Spalte 4 kennzeichnet die zur Reaktionsmischung zugegebene Menge alkoholischer Natronlauge in Kubikzentimeter $^1/_{10}$normaler Lösung, die Spalte 5 die Anzahl Kubikzentimeter $^1/_{10}$-normaler alkoholischer Salzsäurelösung, wie sie nach einminutiger Reaktionsdauer zur Neutralisation der Reaktionsflüssigkeit verwendet wurde. Die Differenz, die äquivalent ist der Menge verseiften Esters, gibt die Spalte 6 wieder. Die Spalte 7 gibt den Verbrauch an Kubikzentimeter $^1/_{10}$-normalen Alkalis für das Destillat, entsprechend der gebildeten Menge Äthylacetat, Spalte 8 den Verbrauch an Kubikzentimeter $^1/_{10}$normalen Alkalis für den Rückstand, entsprechend der restierenden Menge Triacetin, an.

Tabelle 3.

Einfluß des Wassergehaltes des Alkohols auf die katalytische Esterumsetzung.

Nr. des Versuches	Versuchstemperatur	Prozentgehalt der alkoholischen Lösung an Wasser (Volumprozent)	Zugegebene Menge alkoholischer NaOH-Lösung in Kubikzentimeter $^1/_{10}$ normaler Lösung	Nach dem Versuch zum Zurücktitrieren nötige Menge alkoholischer Säure in Kubikzentimeter $^1/_{10}$ normaler Lösung	Differenz = Menge des verseiften Esters in Kubikzentimeter $^1/_{10}$ n. Lösung	Zur Verseifung des Destillats nötige Menge Lauge = gebildetem Äthylacetat in Kubikzentimeter $^1/_{10}$ normaler Lösung	Zur Verseifung des Rückstandes nötige Menge Lauge = restlichem Triacetin in Kubikzentimeter $^1/_{10}$normaler Lösung	Menge des vorhandenen Esters in Kubikzentimeter $^1/_{10}$ normaler Lösung	Differenz der Daten von Spalte 9 (7 + 8); Menge des verseiften Esters in Kubikzentimeter $^1/_{10}$ normaler Lösung	Prozentgehalt des verseiften Esters als Mittelwert der Daten der Spalten 6 und 10	Prozentgehalt von nach dem Versuche: Äthylacetat	Prozentgehalt von nach dem Versuche: Triacetin, ev. Di- u. Monacetin
1	60°	0·1	73·3 (= 15 cm³ Lösung)	72·0	1·3	52·1	4·0	58·0 cm³	1·9	2·8	89·8	6·9
2	60	3·3		60·1	13·2	42·6	3·0		12·4	21·4	73·5	5·2
3	60	4·6		53·1	20·2	35·5	3·0		19·5	34·2	61·2	5·2
4	60	8·9		44·8	28·5	27·8	3·0		27·2	48·0	47·9	5·2
5	25	0·1		73·1	0·2	55·9	2·0		0·1	0·2	96·4	3·4

Der für die gesamte Menge des angewandten Esters sich berechnende Verbrauch an Kubikzentimeter $^1/_{10}$ normalen Alkalis beträgt 58 cm^3 und ist in Spalte 9 eingetragen. Die Differenz dieses Wertes und der Summe der Werte der Spalten 7 und 8 gibt wiederum die Menge verseiften Esters in Kubikzentimeter $^1/_{10}$ normaler Lösung. Die diesbezüglichen Werte sind in Spalte 10 eingetragen. Spalte 11 gibt die als Mittelwerte aus Spalte 10 und 6 berechneten Prozente verseiften Esters, Spalte 12 die Prozente gebildeten Äthylacetats, Spalte 13 die Prozente unzersetzten Triacetins an.

Man sieht aus den Versuchsergebnissen, daß etwa eine Minute nach dem Eintritt der Reaktion in absolut alkoholischer (d. i. 99·9prozentiger Lösung) bei 25° fast gar keine Verseifung eingetreten ist; bei 60° sind etwa 3% verseift. Diese Menge nimmt mit steigendem Wassergehalte rasch zu (vergl. Versuch 2 und 3), um in 91·1prozentigem Alkohol 48% des angewandten Esters unter den angewandten Bedingungen, d. i. bei einem geringen Überschuß über die zur vollständigen Verseifung nötigen Menge alkoholischer Natriumhydroxydlösung, zu steigen.

4. Über den Einfluß der Menge alkoholischer Natriumhydroxydlösung auf die Äthylacetatbildung aus Diäthyldiacetylweinsäure und Diacetylweinsäure bei 60°.

In meiner ersten Abhandlung hatte ich darüber berichtet, daß bei 60° die Abspaltung von Äthylacetat aus Glykoldiacetat, Triacetin und Mannithezacetat bei Zugabe von Mengen alkoholischer Natronlauge, welche nicht geringer sind als 5%, beziehungsweise 3% oder 7% der zur vollständigen Verseifung nötigen Menge, sofort nach dem Vermischen die maximale Ausbeute von 93 bis 86% ergibt, die bei Steigerung der Menge Natriumhydroxyd nicht erhöht, wohl aber bei Anwendung geringerer Mengen, als obigen Prozentzahlen entspricht, erniedrigt wird. Ein eigenartiges Verhalten war seinerzeit bei den Tetraacetylestern der Schleim- und Diäthylschleimsäure beobachtet worden. Bei Tetraacetylschleimsäure nehmen die

Essigesterausbeuten, die bei Zugabe größerer Mengen NaOH, zirka 87% der zur vollständigen Verseifung nötigen Menge, ceteris paribus einen kleineren Wert haben als bei den drei früher besprochenen Acetaten, mit sinkender Menge zugegebenen Natriumhydroxyds rasch ab.

Weniger rasch ist die Abnahme bei der Diäthyltetraacetylschleimsäure, die anfangs bei Zugabe von zirka 87% der zur vollständigen Verseifung theoretisch nötigen Menge NaOH allerdings einen um 15% kleineren Wert der Essigesterausbeute gibt als ceteris paribus Tetracetylschleimsäure. Andrerseits bilden sich aber, wenn man selbst nur so viel oder noch weniger, bis etwa 10% der zur Abspaltung der unmeßbar rasch verlaufenden Verseifung der beiden Diäthylgruppen nötigen Menge NaOH zugibt, merkliche, deutlich meßbare Mengen Äthylacetat. Es deutete dies eben darauf hin, daß unter den gegebenen Bedingungen die Essigätherbildung mit noch größerer Geschwindigkeit erfolgt als die unmeßbar schnell verlaufende Verseifung der beiden Äthylgruppen.

Es war damals die Vermutung aufgestellt worden, daß die beiden Ester infolge der beiden die Acetylgruppen einschließenden Carboxylgruppen, die den Esteraustausch vielleicht sterisch erschweren, eine Ausnahmestellung gegenüber den drei anderen Estern einnehmen. War diese Vermutung richtig, so mußten bei den analog konstituierten Estern der Weinsäure, der Diäthyldiacetylweinsäure und der Diäthylweinsäure ganz ähnliche Erscheinungen vorliegen, was der Versuch denn auch bestätigte. Die beiden folgenden Tabellen 4 und 5 geben die bei 60° angestellten Versuche wieder.

Die Bedeutung der in den einzelnen Spalten wiedergegebenen Zahlenwerte ist aus den Kopfüberschriften ganz deutlich erkennbar. Die Abhängigkeit der sofort nach dem Vermischen erhaltenen Äthylacetatausbeuten von der Menge zugegebenen Natriumhydroxyds gibt nachfolgendes Diagramm Fig. 2 wieder, in dem auch die gleiche Funktion für die fünf in der ersten Abhandlung in dieser Hinsicht untersuchten Ester eingetragen ist.

Tabelle 4.

Bildung von Essigsäureäthylester aus Diäthyldiacetylweinsäure bei 60°.

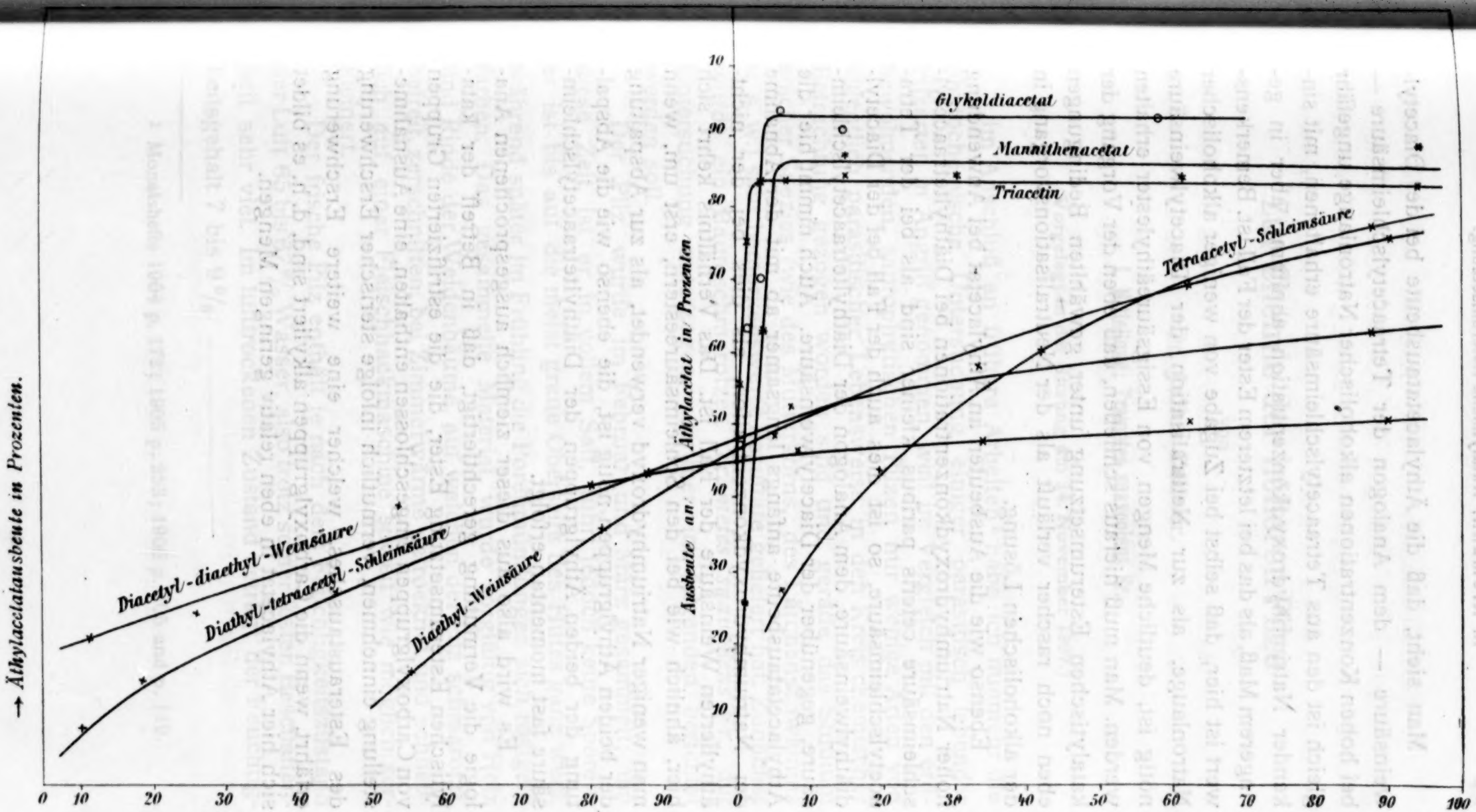
Nr. des Versuches	Zeitdauer (Minuten)	Zugegebene Menge NaOH in Kubikzentimeter	Dieselbe in Kubikzentimeter 0·05 normale Lösung	Zur Verseifung der Acetylgruppe vorhandene Menge NaOH (in Kubikzentimeter 0·05 normale Lösung)	Zur Verseifung der Äthylgruppe disponible Menge NaOH (in Kubikzentimeter 0·05 normale Lösung)	Zur Abspaltung der Acetylgruppe verbrauchte Menge NaOH (in Prozenten)	Zur Abspaltung der Äthylgruppe verbrauchte Menge NaOH (in Prozenten)	Ausbeute an Essigsäureäthylester: in Kubikzentimeter 0·05 norm. Lösung	Ausbeute an Essigsäureäthylester: in Prozenten
1	0	35	152·6	72·6	80·0	90·7	100·0	40·4	50·5
2	0	30	130·8	50·8	80·0	63·5	100·0	40·4	50·5
3	0	25	109·0	29·0	80·0	36·3	100·0	38·4	48·0
4	0	20	87·2	7·2	80·0	9·0	100·0	38·4	48·0
5	0	15	65·4	0·0	65·4	0·0	81·8	34·4	42·5
6	0	10	43·6	0·0	43·6	0·0	54·5	32·0	40·0
7	0	5	21·8	0·0	21·8	0·0	27·3	15·7	19·6
8	0	2	8·7	0·0	8·7	0 0	10·9	14·7	18·4
9	3	30	130·8	50·8	80·0	63·5	100·0	47·4	59·2
10	7	30	130·8	50·8	80·0	63·5	100·0	41·4	54·7

Tabelle 5.

Bildung von Essigsäureäthylester aus Diacetylweinsäure bei 60°.

Die in Klammern gesetzten Prozentzahlen beziehen sich auf die zur Neutralisation von Diacetylweinsäure bezüglichen Mengen von NaOH.

Nr. des Versuches	Zeitdauer	Zugegebene Menge NaOH in Kubikzentimeter	Dieselbe in Kubikzentimeter 0·05 normaler Lösung	Die zur vollständigen Abspaltung der Acetylgruppen nötige Menge NaOH		Ausbeute an Essigsäureäthylester	
				in Kubikzentimeter 0·05 normaler Lösung	in Prozenten	in Kubikzentimeter 0·05 normaler Lösung	in Prozenten
1	0	35	152·0	72·6	90·7	60·4	75·5
2	0	30	130·8	50·8	63·5	55·4	69·2
3	0	25	109·0	29·0	36·3	46·4	58·0
4	0	20	87·2	7·2	9·0	42·4	53·0
5	0	15	65·4	0·0	(81·8) 0·0	29·4	36·7
6	0	10	43·6	0·0	(54·5) 0·0	12·2	15·2



← Die zur vollständigen Abspaltung der Äthylgruppen, beziehungsweise Neutralisation nötige Menge NaOH in Prozenten.

→ Die zur vollständigen Verseifung der Acetylgruppen nötige Menge NaOH in Prozenten.

Fig. 2.

Man sieht, daß die Äthylacetatausbeute bei der Diacetylweinsäure — dem Analogon der Tetraacetylschleimsäure — bei hohen Konzentrationen alkoholischer Natronlauge ungefähr gleich ist den aus Tetraacetylschleimsäure erhaltenen, mit sinkender Natriumhydroxydkonzentration abnimmt, aber in geringerem Maß, als das bei letzterem Ester der Fall ist. Bemerkenswert ist hier, daß selbst bei Zugabe von weniger alkoholischer Natronlauge, als zur Neutralisation der Diacetylweinsäure nötig ist, deutliche Mengen von Essigsäureäthylester erhalten werden. Man muß hieraus schließen, daß eben der Vorgang der katalytischen Esterumsetzung unter gewählten Bedingungen eben noch rascher verläuft als der Neutralisationsvorgang in der alkoholischen Lösung.

Ebenso wie die Ausbeuten an Äthylacetat bei Anwendung hoher Natriumhydroxydkonzentrationen bei Diäthyltetraacetylschleimsäure ceteris paribus kleiner sind als bei der Tetraacetylschleimsäure, so ist dies auch der Fall bei der Diacetyldiäthylweinsäure, dem Analogon der Diäthyltetraacetylschleimsäure, gegenüber der Diacetylweinsäure. Auch nimmt hier die Äthylacetatausbeute anfangs langsamer ab mit der Abnahme der Natriumhydroxydkonzentration, als dies bei der nichtäthylierten Weinsäure der Fall ist. Das Verhältnis kehrt sich hier, ähnlich wie bei den Schleimsäureestern, erst um, wenn man weniger Natriumhydroxyd verwendet, als zur Abspaltung der beiden Äthylgruppen nötig ist, die ebenso wie die Abspaltung der beiden Äthylgruppen der Diäthyltetraacetylschleimsäure fast momentan erfolgt.

Es wird also aus dieser ziemlich ausgesprochenen Analogie die Vermutung gerechtfertigt, daß in Betreff der katalytischen Esterumsetzung Ester, die die estrifizierten Gruppen von Carboxylgruppen eingeschlossen enthalten, eine Ausnahmestellung einnehmen, vermutlich infolge sterischer Erschwerung des Esteraustausches, welcher eine weitere Erschwerung erfährt, wenn die Carboxylgruppen alkyliert sind, d. h. es bildet sich hier Äthylacetat in eben relativ geringen Mengen.

Zur Chemie der höheren Pilze

von

Dr. **Julius Zellner.**

I. Mitteilung: Trametes suaveolens Fr.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. November 1907.)

Im Anschluß an frühere Arbeiten[1] habe ich nunmehr die phytochemische Untersuchung einiger parasitisch lebender Pilzarten in Angriff genommen, weil im Vergleich mit den erdbewohnenden, saprophytischen Pilzen nur wenige Arten von eigentlich parasitischer Lebensweise in den Kreis chemischer Betrachtung gezogen worden sind und gerade das Studium solcher Spezies (wie des Mutterkorns, des Lärchenschwamms u. s. w.) sehr bemerkenswerte Resultate geliefert hat. Zunächst wurde ein Baumschmarotzer, *Trametes suaveolens* Fr., der Untersuchung unterzogen, worüber im folgenden berichtet werden soll.

Der Pilz wurde im Februar und März gesammelt; um diese Zeit ist er in vollem Saft, führt jedoch keine Sporen; er ist bis auf die meist graue Oberseite des Hutes ganz weiß, während später im Frühling die Porenmündungen sich rostgelb färben. Das gesammelte Material wurde sorgfältig von Holz und Rinde der Weidenbäume, auf welchen der Pilz schmarotzt, befreit, zerschnitten, bei Zimmerwärme getrocknet und schließlich auf einer Fleischhackmaschine soweit wie möglich zerkleinert.

Der frische Pilz enthält je nach dem Feuchtigkeitszustand der Luft 65 bis 67 % Wasser, also trotz seiner festen Beschaffenheit sehr viel. Im lufttrockenen Zustand beträgt der Feuchtigkeitsgehalt 7 bis 9 %.

---

[1] Monatshefte 1904 p. 172; 1905 p. 253; 1906 p. 105 und p. 119.

1. Mineralbestandteile. Der Aschengehalt des völlig getrockneten Pilzes beträgt 2·9%, ist also relativ gering. Die Analyse der Asche ergab folgende Zahlen, wobei zu bemerken ist, daß die meisten Bestimmungen doppelt ausgeführt wurden:

K_2O	23·16%
Na_2O	0·38
MgO	6·13
CaO	19·25
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	0·30
Cl	0·32
SO_3	29·05
P_2O_5	6·50
Unlösliches und SiO_2	3·89
CO_2 und Verlust	11·02

Aus diesen Resultaten geht hervor, daß der Kaligehalt der Asche beträchtlich ist, wie dies bei Pilzaschen regelmäßig der Fall ist; das Kali ist aber vorzugsweise als Karbonat, nicht als Phosphat vorhanden, denn der Phosphorsäuregehalt ist auffallend niedrig. Ebenso auffallend ist die große Menge von Gips; der letztere ist großenteils als solcher im Pilz vorhanden, denn im konzentrierten, wässerigen Auszug läßt er sich reichlich nachweisen. Ob dieser hohe Gehalt an Calciumsulfat für den *Trametes* spezifisch oder auch sonst in Baumschwämmen zu finden ist, läßt sich vorläufig mangels analytischer Daten nicht beurteilen, doch ist zu bemerken, daß der systematisch nahestehende Lärchenschwamm (*Polyporus officinalis* Fr.) in seiner Asche nur wenig Calcium und Schwefelsäure aufweist.[1] Auch sonst ist die Zusammensetzung seiner Asche eine andere. Die *Trametes*-Asche enthält sehr wenig Chlor. Der Eisengehalt ist auch gering, ein Teil desselben läßt sich auch im wässerigen Pilzextrakt nachweisen. Im ganzen gleicht die Zusammensetzung der Asche mehr den Holzaschen als denen der erdbewohnenden Pilze.

2. Petrolätherauszug. Die Menge desselben ist gering (0·8%). Das Rohfett ist gelb gefärbt und scheidet beim Stehen einen kristallisierten Bestandteil ab.

---

[1] Schmieder, Archiv der Pharmazie, 1886, p. 641.

Fett. Die Säure- und Verseifungszahl des Fettes wurde in bekannter Weise in zwei verschiedenen Proben bestimmt:

	Probe I	Probe II
Säurezahl (nach 14 Tagen)	32·29	29·40
Verseifungszahl	175·2	172·0

Das Fett ist also ziemlich reich an freien Fettsäuren, wie schon früher[1] festgestellt worden war. Es wurde mit alkoholischem Kali verseift, die Seife am Wasserbad getrocknet und mit Äther ausgeschüttelt. Die Menge der Seife war sehr gering. Trotzdem wurde in bekannter Weise die Trennung der Fettsäuren in ungesättigte und gesättigte durchgeführt. Die ersteren sind gelb gefärbt, haben einen unangenehmen Geruch und zeigen die Säurezahl 186·1. Sie geben die Elaidinreaktion und bestehen wohl vorwiegend aus Ölsäure. Die festen Fettsäuren sind nur in sehr kleiner Menge vorhanden; einmal aus Alkohol kristallisiert, zeigen sie den Fp. 74°; für eine nähere Untersuchung reichte das Material nicht aus.

Fettspaltendes Ferment. Das Pilzpulver wurde in ähnlicher Weise wie dies bei früheren Versuchen[2] der Fall war, auf Rüböl einwirken gelassen. Das Ergebnis war folgendes:

Säurezahl des Rüböls zu Beginn des Versuches	3·6.
» » » nach 3 Wochen	18·75.
» » » nach 6 Wochen	27·10.

Es findet also eine schwache, aber doch merkliche Spaltung des Fettes statt, woraus auf die Anwesenheit eines lipolytischen *Fermentes* zu schließen ist.

Körper der Ergosteringruppe. Der mit Äther aus der Seife extrahierte Körper ist im Rohfett in freiem Zustand vorhanden und kristallisiert beim Stehen desselben aus. Doch ist es besser, das Fett vorher zu verseifen, da dann die Reinigung rascher von statten geht. Der Rückstand des Ätherextraktes kristallisiert sofort beim Erkalten: die Kristalle

---

[1] Zellner, Monatshefte für Chemie, 1906, p. 124.

[2] Zellner, Monatshefte für Chemie, 1905, p. 119.

werden abgesaugt, mit kaltem Petroläther gewaschen und aus Äther oder Alkohol umkristallisiert. Der Stoff hat die weitestgehende Ähnlichkeit mit dem Ergosterinkörper, welchen ich früher[1] aus dem Fliegenpilz isoliert habe. Aus Äther kristallisiert er in Nadeln, aus Alkohol in perlmutterglänzenden rhombischen Blättchen, welche ganz den damals beschriebenen gleichen (Kantenwinkel 107° und 127°). Ebenso ist der Körper auch in Benzol und Chloroform leicht löslich und gibt ganz ähnliche Farbenreaktionen:

Hesse-Salkowski'sche Reaktion: Chloroform fast farblos, Schwefelsäure rotgelb mit grüner Fluoreszenz.

Liebermann'sche Reaktion: rotviolette Färbung, welche tief blauviolett und nach Wasserzusatz grün wird.

Schiff-Mach'sche Reaktion (Eindampfen mit HNO_3 und Behandlung mit NH_3): rotbraune Färbung.

Schiff'sche Reaktion (Eindampfen mit $FeCl_3$ und Behandlung mit HCl): keine Färbung.

Obwohl der Stoff unter dem Mikroskop ganz einheitlich aussieht, zeigt er doch eine Schmelzlinie von 158 bis 167° und ist ein Gemisch zweier Körper, welche sich nur schwer voneinander trennen lassen. Der in Alkohol schwerer lösliche zeigte nach öfterem Umkristallisieren den Fp. 165 bis 167°. Derselbe wurde der Analyse unterworfen.

0·1455 *g* Substanz verloren im Vakuum 0·0065 *g* H_2O.

0·139 *g* trockener Substanz gaben bei der Verbrennung 0·4245 *g* CO_2 und 0·147 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{26}H_{44}O + H_2O$
H_2O	4·46	4·61
C.....	83·28	83·87
H.....	11·74	11·82

3. Der alkoholische Auszug. In Alkohol sind etwa 2·5% der Trockensubstanz löslich. Das Lösungsmittel wird zum großen Teil aber nicht vollständig abdestilliert. Nach längerem Stehen scheidet sich

[1] Monatsheft für Chemie, 1905, p. 264.

Mykose in körnigen Kristallen ab. Man filtriert dieselben ab und wäscht sie mit Äther und Alkohol. Einige Kristalle werden aufbewahrt, die übrigen in Wasser gelöst, mit Tierkohle eingedampft, der Rückstand mit heißem, etwas wasserhältigem Alkohol aufgenommen und filtriert. In die konzentrierte Lösung wird ein Kristall eingesät, worauf fast farblose Kristalle der Mykose sich bilden, welche noch durch Kristallisation aus Alkohol gereinigt werden können. Die Ausbeute ist leider sehr gering. Das Verhalten der Substanz beim Erhitzen im Kapillarrohr ist das für die Mykose angegebene: erster Schmelzpunkt bei 100°, Entweichen des Kristallwassers bei 120 bis 130°, Festwerden und nochmaliges Schmelzen bei 210°. Die Analyse gibt für die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}+2H_2O$ stimmende Zahlen:

0·246 *g* Substanz verloren bei 130° 0·024 *g* H_2O.
0·222 *g* getrocknete Substanz gaben bei der Verbrennung 0·340 *g* CO_2 und 0·1325 *g* H_2O.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{22}O_{11}+2H_2O$
H_2O.....	9·75	9·52
C.....	41·75	42·10
H.....	6·63	6·43

Glukose ist reichlich anwesend. Der Nachweis geschah durch die Darstellung des Osazons nach E. Fischer in einem Teil des alkoholischen Auszugs. Aussehen, Löslichkeit und Schmelzpunkt (306°) stimmen mit denen des Glukosazons überein. Der wässrige Auszug des Pilzes reduziert stark Fehling'sche Lösung. Doch sind an dieser Reaktion noch andere Stoffe beteiligt. 1·16 *g* trockene Pilze wurden mit heißem Wasser erschöpft und die Lösung mit Fehling'schem Reagens behandelt. Es wurden 0·084 *g* Cu erhalten, entsprechend 3·77% Dextrose.

Mannit ist nicht vorhanden.

Trehalase. Dieses von Bourquelot[1] aufgefundene Ferment bewirkt bekanntlich die Spaltung der Mykose zu

[1] Bulletin de la société mycologique de France, 9, 189 (1893) und 21, 1. Heft (1905).

Traubenzucker und zwar so rasch, daß in den meisten Pilzen schon wenige Stunden nach dem Einsammeln die Mykose nicht mehr nachweisbar ist. Nachdem im vorliegenden Fall aus dem getrockneten Pilz Mykose gewonnen wurde, so geht daraus hervor, daß im *Trametes* keine Trehalase vorhanden sein kann. Dieser Fall, daß auch der getrocknete Pilz Mykose enthält, ist erst bei wenigen Pilzarten beobachtet worden.[1]

Harz bildet den Hauptbestandteil des alkoholischen Extraktes. Es ist braun, halbweich, in Alkohol, Äther, Benzol leicht, teilweise auch in Petroläther löslich. Durch Kochen mit Lauge wird es zum Teil verseift, auch Sodalösung bringt einen Teil des Harzes in Lösung; aus derselben scheidet sich beim Ansäuern eine braune amorphe Masse aus. Die alkoholische Harzlösung gibt mit Bleizuckerlösung eine gelbe, flockige Fällung, mit Kupferazetat eine gelbgrüne Fällung, mit Magnesium- und Bariumazetat gelbliche Trübungen (alle Reagenzien in alkoholischer Lösung). Eisenchlorid gibt Braunfärbung, Kaliumbichromat liefert keine Farbenänderung.

Organische Säuren, Gerbstoffe und basische Körper konnten durch die gebräuchlichen Methoden bei den mir zur Verfügung stehenden Mengen des Rohmaterials (einigen Kilogrammen) nicht in greifbarer Menge isoliert werden. Falls sie vorhanden sind, ist ihre Menge außerordentlich gering.

4. Der wässerige Extrakt. Die Menge desselben ist ziemlich bedeutend (18 bis 20%). Leider ergaben sich bei der Untersuchung desselben ganz ähnliche Schwierigkeiten, wie sie früher bei der Untersuchung des Fliegenpilzes auftraten. Der lufttrockene Pilz wurde mit der zehnfachen Gewichtsmenge Wasser ausgekocht, die schleimige opalisierende Lösung etwas konzentriert und mit dem gleichen Volumen 96prozentigen Alkohols versetzt. Es fällt eine flockige, gut filtrierbare Masse aus. Dieselbe wird mit Alkohol gewaschen, in Wasser gelöst und der Dialyse unterworfen, um sie von Salzen zu befreien, was jedoch nicht befriedigend gelingt. Nun wird die Lösung nochmals mit Alkohol gefällt. Die bei der Fällung ganz blaßbräunliche Substanz wird beim Trocknen im Exsikkator

[1] Bourquelot, Bulletin de la société chimique de Paris (1894).

schwarz. Diese unangenehme Erscheinung wurde auch schon bei den analogen Fällungen des Fliegenpilzes bemerkt. Ihre Ursache ist vorläufig unbekannt. Dampft man eine Lösung des Körpers ein, so findet keine Dunkelfärbung statt und man erhält einen braungelben, glasigen Rückstand, der sich aber auch in heißem Wasser nicht mehr völlig löst. Der mit Alkohol gefällte Körper löst sich aber in heißem Wasser zu einer opalisierenden Flüssigkeit. Diese Lösung wird durch Bleizucker nicht, wohl aber durch basisches Bleiazetat in weißen, amorphen Klumpen gefällt, reduziert Fehling'sche Lösung ziemlich kräftig, stärker noch nach längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure, gibt mit Jod keine Reaktion, wird durch Eisenchlorid nicht gefällt und gelatiniert beim Schütteln mit Äther nicht. Man hat es hier höchst wahrscheinlich mit gummi- oder dextrinartigen Kohlehydraten zu tun.

Pentosane sind, wie es scheint, in nicht unbedeutender Menge vorhanden. Wenigstens erhält man bei der Destillation von 8 bis 10 *g* lufttrockener Pilze mit verdünnter Salzsäure so viel Furol, daß mit essigsaurem Phenylhydrazin ein starker Niederschlag entsteht. Das Furol wurde auch noch durch die Fichtenspanreaktion und die Rotfärbung mit Anilinazetat nachgewiesen. Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, daß die für diesen Versuch verwendete Pilzprobe ganz besonders sorgfältig von Holzresten u. dgl. befreit worden war.

Ein glykosidspaltendes Ferment von kräftiger Wirkung, welches in Wasser löslich sein dürfte, ist im *Trametes* enthalten. In Hinblick auf das natürliche Substrat des Pilzes wurden die Versuche mit Salicin durchgeführt. Frisch gesammelte Pilze wurden tunlichst zerkleinert und das breiartige Material sofort in Verwendung genommen. Es schien nötig, drei Proben anzusetzen; Probe *A* bestehend aus 15 *g* Pilzmaterial, 0·5 *g* Salicin, welches in 50 *g* H_2O gelöst worden war, und 0·2 *g* Chloroform, Probe *B* war ebenso zusammengesetzt, nur enthielt sie kein Salicin, während Probe *C* bei sonst gleicher Zusammensetzung kein Pilzmaterial enthielt. Alle drei Proben wurden in verschlossenen Kölbchen 48 Stunden stehen gelassen und hierauf in je 20 cm^3 der Lösung (beziehungsweise des Filtrates) die Menge der reduzierend wirkenden Stoffe mit

Fehling'scher Lösung bestimmt. Probe *A* ergab 0·258 *g*, Probe *B* 0·074 *g* und Probe *C*[1] 0·012 *g* Kupfer. Nach Abzug der von *B* und *C* reduzierten Kupfermengen ergeben sich 0·172 *g* als jene Menge Kupfer, welche durch die aus dem Salicin abgespaltene Glukose reduziert wurden. Die weitere (wegen des feuchten Pilzmaterials) nur annähernd gültige Rechnung ergibt, daß 70% des angewandten Salicins gespalten worden sind.

Nunmehr wurde auch noch untersucht, ob das Pilzpulver auch diastatische und invertierende Wirkungen auszuüben vermag. Die Versuche wurden mit Lintner'scher Stärke und mit Rohrzucker angestellt, die Resultate seien der Kürze halber in tabellarischer Form zusammengestellt:

Nr.	Zusammensetzung der Probe	Kupfermenge, welche durch 25 cm^3 der Probeflüssigkeit aus 60 cm^3 Fehling'scher Lösung abgeschieden wurde	Prozentsatz d. hydrolysierten Kohlehydrates
1	10 *g* lufttrockenes Pilzpulver, 100 cm^3 Wasser	0·172 *g*	—
2	10 *g* lufttrockenes Pilzpulver, 100 cm^3 Wasser, 1 *g* Lintner'sche Stärke	0·510 *g*	63
3	100 cm^3 Wasser, 1 *g* Lintner'sche Stärke	nicht wägbare Spur	—
4	10 *g* lufttrockenes Pilzpulver, 100 cm^3 Wasser, 1 *g* Rohrzucker	0·289 *g*	24
5	100 cm^3 Wasser, 1 *g* Rohrzucker	keine Reduktion	—

Sämtliche Proben befanden sich in Kölbchen, welche bis zum Beginn des Halses damit gefüllt waren, und wurden zum

[1] Die Reduktion des Kupfers rührt von der in die wässerige Lösung übergegangenen kleinen Menge Chloroform her.

Schutz gegen Infektion mit Petroläther überschichtet. Die Versuchsdauer war 48 Stunden. Bei der Berechnung wurde natürlich die von der Probe 1 reduzierte Kupfermenge in Abzug gebracht, die Menge der verzuckerten Stärke mittels der Allihn'schen Tabelle, die des invertierten Rohrzuckers nach der Methode von Meissl und Hiller berechnet. Die letztere Zahl ist nur eine ungefähre. Immerhin ergibt sich, daß eine kräftige Verzuckerung der Stärke stattgefunden hat, welche einem diastatischen Ferment zugeschrieben werden muß. Ob dasselbe mit dem glykosidspaltenden Ferment identisch ist, kann ich nicht sagen. Auch die invertierende Wirkung des Pilzpulvers ist eine, wenn auch ungleich schwächere, so doch nicht unerhebliche, so daß es auch sehr wahrscheinlich ist, daß ein invertierendes Ferment vorhanden ist. Auffallend ist dann nur, daß die Mykose während des Trocknens der Pilze nicht durch dieses Ferment abgebaut wird; es muß also jedenfalls von der Trehalase verschieden sein (siehe oben p. 49).

Eiweißkörper sind nur in geringer Menge im wässerigen Auszug enthalten. Ein kleiner Teil derselben wird durch Kochen koaguliert, auch Ferrocyankalium und Jodquecksilberjodkalium geben in dem kaltbereiteten Wasserauszug nur schwache Fällungen.

5. Flüchtige Bestandteile. Der Pilz enthält einen angenehm nach Anis riechenden Stoff; der Geruch tritt namentlich beim Trocknen der zerschnittenen Pilze deutlich hervor. Doch scheint der Körper sehr subtiler Natur zu sein; destilliert man nämlich frisches Material mit Wasserdampf, so erhält man ein trübes Destillat, in welchem feine Flocken suspendiert sind; dasselbe riecht aber durchaus nicht nach Anis, sondern der flüchtige Stoff zeigt ganz denselben Geruch wie das von mir im Fliegenpilz gefundene Amanitol. Auch die Löslichkeit in Alkohol, Chloroform und Benzol ist die gleiche, so daß es sich vielleicht hier um einen allgemein in den Pilzen verbreiteten Stoff handelt. Destilliert man das Pilzpulver mit sehr verdünnter Lauge, so erhält man ein nach Ammoniak riechendes Destillat, welches vielleicht auch kleine Mengen Trimethylamin enthält. Doch ist die relative Menge dieser Körper außerordentlich gering.

6. Unlösliche Bestandteile. Das Zellgerüst des *Trametes* gibt keine der gebräuchlichen Ligninreaktionen. Es ist also sicher keine Holzsubstanz vorhanden. Behandelt man den Pilz in der für die Darstellung der Zellulose üblichen Weise mit verschiedenen Lösungsmitteln, so erhält man schließlich eine hornartige Masse von gelblicher Farbe, welche unter dem Mikroskop keine deutliche Struktur mehr erkennen läßt und keine Zellulosereaktionen gibt. Die Untersuchung derselben soll demnächst mit größeren Mengen Materials in Angriff genommen werden.

Der graue Farbstoff, welcher bei älteren Pilzindividuen auf der Oberseite des Hutes sich vorfindet, ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, zeigt sich auch unter dem Mikroskop nicht lokalisiert, sondern das ganze periphere Gewebe erscheint — abgesehen von Staubkörnern und Algenzellen — dunkler gefärbt als die Hyphen des Pilzinnern. Der Gedanke ist nicht abzuweisen, daß die allmähliche Graufärbung des Hutes ein Vorgang ist, der dem Vergrauen des Holzes, wie es Wiesner[1] und Schramm[2] beschrieben haben, gleich oder ähnlich ist.

---

[1] Sitzungsberichte d. kais. Akademie d. Wissensch. in Wien, Bd. 49 (1864), p. 61.

[2] Jahresbericht d. Vereinigung d. Vertreter d. angewandten Botanik, 1906, p. 140.

Über das Leucin aus Nackenband

von

Dr. **M. Samec.**

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. November 1907.)

Skraup hat vor einiger Zeit die Vermutung ausgesprochen, daß die Angabe von Kwisda, durch Erhitzen von Leucin (aus Kasein) mit Jodwasserstoffsäure entstehe *n*-Capronsäure, dadurch erklärbar wird, daß dem gewöhnlichen Leucin, welches mit Jodwasserstoff infolge der ihm jetzt zugeschriebenen Konstitution Isobutylessigsäure liefern sollte, α-Aminocapronsäure beigemischt sei, die bei derselben Reaktion normale Capronsäure geben kann. Es schien vor allem notwendig, die Angaben von Kwisda zu prüfen. Ich bin dabei nicht von Leucin aus Kasein, sondern von solchem aus Nackenband des Ochsens ausgegangen, weil dieses nach den Angaben von Erlenmayer und Schäffer[1] in großen Mengen unschwer zu beschaffen ist.

Um das lästige Trocknen des Nackenbandes zu ersparen und doch das von den genannten Chemikern empfohlene Verhältnis von Trockensubstanz, konzentrierter Schwefelsäure und Wasser 1 : 2 : 3 anwenden zu können, habe ich in einer Probe den Wassergehalt bestimmt (rund 50%) und dem entsprechend das klein geschnittene feuchte Nackenband mit dem gleichen Gewicht Wasser und dem gleichen Gewicht konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Beim Erwärmen im Wasser-

[1] Z. f. Chemie und Pharm., *59*, 315.

bad und späteren Kochen erfolgt leicht Lösung ohne tiefergreifende Zersetzung. Es wurden weiterhin im wesentlichen die Angaben von Erlenmayer befolgt, nur mit dem Unterschied, daß die Hauptmenge der Schwefelsäure durch Kalkmilch und erst der Rest mit Baryt gefällt wurde.

Nach dem Einengen erhielt ich Kristalle, die, möglichst von der Mutterlauge getrennt, 35% des ursprünglichen Gewichtes betrugen, welche aber nur zum geringsten Teile Leucin enthielten.

400 *g* dieser Kristallisation aus Wasser umkristallisiert, gaben nur mehr 55 *g* leucinähnliche Kristalle, und diese in das Chlorhydrat verwandelt, wieder nur mehr 7 *g* Kristalle. Alle Mutterlaugen kristallisierten nicht oder äußerst schwer.

Infolge dieser geringen Ausbeute wurden weitere 600 *g* der ersten Rohkristallisation nach Fischer verestert und nach dessen Methode weiter verarbeitet.

Aus den Fraktionen bis 75 und 75 bis 95 (in Summe 50 *g*) erhielt ich in Summe 41 *g* Rohleucin vom Fp. 216 bis 225. Durch öfteres Umkristallisieren bekam ich dann 27 *g* Leucin vom Fp. 290 bis 293 und aus diesen 18 *g* Leucinchlorhydrat vom Fp. 216.

0·6360 *g* gelöst in 19·99 *g* HCl von 20% $(\alpha)_D = 18·08$.
0·1560 *g* : 0·1323 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_6H_{13}CO_2HCl$	Gefunden
Cl.....	21·17	21·03

5 *g* dieses Salzes wurden nun genau nach Kwisda's Angaben mit HJ behandelt. Beim Öffnen der Rohre entwich viel brennbares Gas. Die weitere Behandlung des Rohrinhaltes lieferte nur Spuren von mit Wasserdampf flüchigen Säuren. Um diese beiläufig untersuchen zu können, wären viel größere Mengen von Leucin notwendig gewesen, als ich besaß; ich versuchte die Frage nach dem mutmaßlichen Vorkommen von normaler Amino-Capronsäure deshalb durch Oxydation des Leucins zu lösen, wie es gleichzeitig im Institute F. Heckel mit Leucin aus Kasein ausgeführt hat.

7 *g* des Chlorhydrates wurden mit 3% Kaliumpermanganatlösung oxydiert, wobei auf ein Molekül Leucinchlorhydrat 2 Atome O kamen. Anfangs mußte das Gemisch erwärmt werden, später verlief die Reaktion in der Kälte. Nach Verbrauch der berechneten Menge $KMnO_4$ wurde das Oxydationsmittel noch solange tropfenweise zugesetzt, als der Aldehydgeruch bemerkbar war. Es wurde nun die farblose Flüssigkeit vom Braunstein abfiltriert, ziemlich stark verdünnt (500 cm^3) und nach Zusatz von Schwefelsäure mit Wasserdampf destilliert. In einem gemessenen Teil des Destillates wurde der Gehalt an Chlorwasserstoff ermittelt, sodann die Salzsäure mit der nötigen Menge Ag_2CO_3 ausgefällt und das Kalksalz der flüchtigen Säure dargestellt, welches in mehreren Fraktionen gewonnen wurde. Die Gesamtmenge betrug 2·1 *g*.

Von der ersten und zweiten Fraktion wurde die Löslichkeit bei 25° bestimmt.

I. Fraktion: In 0·592 *g* Lösung 0·042 *g* Salz. In 100 Teilen Wasser: 7·64 Salz.

II. Fraktion: *a)* In 2·171 *g* Lösung 0·171 *g* Salz, entsprechend: In 100 Teilen Wasser 8·55 *g*. *b)* Ungelöst gebliebenes Salz von I. und II. In 6·186 *g* Lösung 0·5227 *g* Salz. In 100 Teilen Wasser 9·2 Salz.

Von der sub *a*) erwähnten Fraktion wurde der Ca-Gehalt bestimmt.

0·1620 *g* Salz lieferten 0·0895 *g* $CaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_9O_2\frac{Ca}{2}$
Ca	16·2	16·53

Die schwerstlöslichen Anteile sind demnach das Kalksalz der Normalvaleriansäure.

Aus den leichterlöslichen Fraktionen wurden Salze mit größerer Löslichkeit, aber auch mit höherem Gehalt an Calcium erhalten, deshalb müssen auch Fettsäuren von minderem Kohlenstoffgehalt anwesend sein.

Das Auftreten von *N*-Valeriansäure macht es wahrscheinlich, daß dem Leucin aus Nackenband ebenso normales Leucin beigemischt ist, wie nach den analogen Untersuchungen von F. Heckel[1] dem Leucin aus Kasein.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1907.

Über Desamidoedestin

von

Walter Traxl.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. November 1907.)

Die Untersuchungen von Skraup und seinen Schülern über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Proteïne haben ergeben, daß die so erhaltenen Desamidoproteïne bei der Hydrolyse sich scharf von den ursprünglichen Proteïnen dadurch unterscheiden, daß jene kein Lysin liefern, während bei den übrigen einfachen Spaltungsprodukten keine oder nur geringe Unterschiede zu bemerken sind.

Ich habe das Edestin in dieser Richtung untersucht und nach der Desamidierung gleichfalls Lysin nicht mehr nachweisen können. Gleichzeitig habe ich aber auch noch andere Veränderungen wahrgenommen.

Während bei den anderen bisher untersuchten Desamidoproteïnen die Behandlung mit salpetriger Säure eine Veränderung im Prozentgehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und auch im Stickstoffgehalt nicht herbeigeführt hat, habe ich beim Edestin eine über den Fehlergrenzen liegende Zunahme des Stickstoffes wahrgenommen; sie scheint von einer Nitrosierung nicht herzurühren und kann sie vorläufig nicht weiter erklärt werden.

Weiterhin habe ich bei der Hydrolyse auch eine Abnahme des Argiringehaltes konstatiert. Das Edestin selbst lieferte rund 12% Arginin, das desamidierte im Durchschnitt aus mehreren Versuchen viel weniger, im besten Falle etwas über 1%. Histidin dagegen wurde aus dem desamidierten Edestin ungefähr in derselben Menge wie aus intaktem Edestin erhalten.

Die Schlüsse, die Skraup betreffend die nähere Anordnung des Lysins in den Proteïnen dahin gezogen hat, daß eine Aminogruppe frei vorhanden ist, lassen sich beim Edestin deshalb auch auf das Arginin, beziehlich auf den größten Teil desselben übertragen.

Versuche, durch systematische fraktionierte Fällung der Pikrate Aminoverbindungen aus dem desamidierten Edestin zu erhalten, die aus dem unveränderten Proteïn nicht entstehen und die Skraup bei der Gelatine mit Erfolg verwendet hat, schlugen fehl.

Experimenteller Teil.

Das Edestin (aus Hanfsamen) wurde von Höchst bezogen. Ich habe versucht, es durch Umkristallisieren zu reinigen.

1 *g* Edestin wurde mit 40 cm^3 fünfprozentiger Kochsalzlösung bei 50 bis 60° geschüttelt und dann möglichst schnell abgesaugt. (Das Absaugen machte Schwierigkeiten, da Schäumen eintrat.)

Am Filter blieben 0·227 *g*, aus dem Filtrat schieden sich beim Abkühlen 0·337 *g* ab. Nach Zusatz von Wasser fielen noch 0·082 *g* und bei weiterem 24stündigen Stehen 0·005 *g* aus.

Das trübe Filtrat wurde eingedampft, nach Zusatz der für die verwendete Menge Kochsalz nötigen Menge Wassers blieben 0·162 *g* ungelöst.

1 *g* gab also in Summe 0·813 *g* Proteïn.

Bei einem zweiten Versuch wurde 1 *g* Edestin mit 80 cm^3 Kochsalzlösung behandelt. Bei sonst gleicher Durchführung wurden sub α) 0·233 *g*, β) 0·213 *g*, γ) 0·210 *g*, δ) 0·002 *g*, ε) 0·049 *g*, in Summe 0·707 *g* erhalten.

Es scheint das Edestin demnach in Wasser beziehlich Kochsalzlösung relativ leichter lösliche Beimengungen zu enthalten.

Versuche, das verwendete Edestin in deutlichen Kristallen zu erhalten, blieben erfolglos, selbst als es von den geringen Mengen Fett befreit wurde, die es enthielt.

Die Aschebestimmung des mit Wasser ausgewaschenen Edestins gab 0·60% Ascherückstand.

Zur weiteren Analyse wurde es mit Wasser angerieben, aufs Filter gebracht und solange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr die Reaktion auf Cl-Ion. gab. Darauf wurde die lufttrockene Substanz im Vakuum bei 120°

getrocknet. Der Gesamtverlust bei 120° betrug nach 11 Stunden 2·9 %.

Das Edestin gab an Alkohol und Äther geringe Mengen ab. Ob diese wirklich Fett sind, wurde nicht weiter untersucht. Das Edestin wurde so oft mit Alkohol ausgekocht, bis eine Probe, auf dem Uhrglas eingedampft, keinen Rückstand mehr zeigte. Dasselbe wurde dann mit reinem Äther ausgeführt. Die vereinigten alkoholischen und ätherischen Extrakte von 10 *g* Edestin gaben nach dem Eindampfen am Wasserbad einen Rückstand von nur 0·05 *g*, also von 0·5%.

Die Analysen von nicht entfettetem und entfettetem Edestin gaben übrigens fast ganz dieselben Werte.

1. Nichtentfettetes Edestin:

0·1835 *g*: 0·3441 *g* CO_2,[1]
0·1454 *g*: 23·0 *cm*³ N bei 18° und 772 *mm*,
0·4093 *g* nach Asboth: 0·0325 *g* $BaSO_4$.

2. Entfettetes Edestin:

0·1485 *g*: 0·2776 *g* CO_2 und 0·0911 *g* H_2O,
0·1877 *g*: 30·9 *cm*³ N bei 19° C. und 750 *mm*.
0·8156 *g*: 0·0604 *g* $BaSO_4$.

	1.	2.
Teile C	51·12	50·98
Teile H	—	6·81
Teile N	18·85	18·99
Teile S	1·09	1·02

Die von mir gefundenen Mittelzahlen stimmen mit den im Cohnheim'schen Buch enthaltenen Analysenwerten gut überein. Der Aschengehalt ist bei allen Analysen nicht in Abrechnung gebracht.

C	H	N	S	
50·92	6·91	18·71	0·82	Ritthaufen,
51·63	6·90	18·78	0·90	Chittenden und Mendel,
51·27	6·85	18·76	0·91	Osborne,
51·21	6·87	18·64	0·91	Abderhalden,
51·05	6·81	18·92	1·06	Meine Mittelzahlen.

[1] Die Wasserbestimmung mißglückte.

Behandlung des Edestins mit salpetriger Säure.

Bei dieser habe ich die von Skraup-Hörnes beim Kaseïn eingehaltenen Verhältnisse mit gutem Erfolg verwendet.

10 *g* Edestin wurden in 200 cm^3 kalten Wassers unter fortdauerndem Umschütteln eingetragen, dann wurden 14 cm^3 Eisessig zugesetzt und unter Umschütteln am Wasserbad erwärmt. Nach ungefähr 10 Minuten ist eine trübe Lösung entstanden. Dieselbe kann weder durch Papier noch Leinwand filtriert werden, da sehr bald Verklebung stattfindet; ich begnügte mich deshalb, sie durch einen Bausch Glaswolle von gröberen Verunreinigungen zu befreien.

Hierauf wurde die Lösung in einen geräumigen Glaskolben gebracht, dessen Kork dreifach durchbohrt war. Durch die eine Bohrung konnte Kohlensäure einströmen, durch die zweite den Kolben verlassen und die dritte enthielt den Tropftrichter. Nachdem die Luft durch Kohlensäure verdrängt war, wurde durch den Trichter langsam im Verlauf von 2 Stunden unter Umschütteln eine Lösung von 8 *g* Natriumnitrit in 50 cm^3 Wasser gebracht. Schon nach dem ersten Tropfen fiel ein weißer Niederschlag aus der Lösung, der sich alsbald gelb färbte. Nicht lange darauf trat Schaumbildung unter Entweichen von NO_2-Dämpfen ein.

Nach Zusatz des ganzen Volumens Natriumnitritlösung wurde der Apparat in der Kohlensäureatmosphäre gelassen, bis sich der Schaum gesetzt hatte, hierauf 2 Stunden am Wasserbad erwärmt und der Niederschlag abgesaugt.

Um festzustellen, ob die Essigsäure und die entstandene Salpetersäure unter diesen Umständen tiefer gehend einwirkt, wurde das Filtrat von 50 *g* derart behandelten Edestins auf 2 *l* gebracht und zu 100 cm^3 Phosphorwolframsäure gesetzt, so lange als die Entstehung eines Niederschlages bemerkbar war. Das Phosphorwolframat wog 0·245 *g*, berechnet auf 2 *l* also 4·9 *g*.

Da rund 5 *g* Fällung schätzungsweise 0·5 *g* organischer Substanz entsprechen, erscheint eine weitergehende Spaltung des Edestins in niedere Produkte der Hydrolyse ausgeschlossen.

Die bei der Desamidierung ausgefallene Substanz wird mit heißem Wasser gewaschen, bis im Waschwasser die rote

Lakmusreaktion ausbleibt und aus Gründen, die später erwähnt werden sollen, weiterhin das Waschwasser Jodkaliumstärkekleister nicht mehr bläut.

Das so ausgewaschene Produkt, welches äußerlich und in Löslichkeitsverhältnissen den bisher beschriebenen Desamidoproteïnen ähnelt, wurde nun mit Alkohol dreimal ausgekocht. Beim zweiten und dritten Auskochen zeigte eine entnommene Probe denselben minimalen Abdampfrückstand.

Ebenso wurde noch zweimal mit reinem Äther ausgekocht und dann im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Die Ausbeute schwankte bei den einzelnen Darstellungen zwischen 70 und 80% des verwendeten Edestins.

Beim Trocknen verloren 0·8527 *g* Desamidoedestin nach 1 Stunde im Trockenschrank bei 105° 0·0171 *g* Wasser. Im weiteren Verlaufe wird die Trocknung im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz fortgesetzt, wobei der Gesamtverlust an Feuchtigkeit im ganzen 0·0332 *g* (d. i. in 100 Teilen 3·9 Teile) beträgt. Der Aschengehalt beträgt 0·55%. Er wurde bei Berechnung der Analysen nicht berücksichtigt.

Zunächst wurden Präparate analysiert, die aus nicht entfettetem Edestin dargestellt waren und bei welchen das Waschen nur bis zum Verschwinden der sauren Reaktion geführt war.

Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz verschiedener Darstellungen ergaben:

1. 0·2180 *g*: 0·4087 *g* CO_2 und 0·1353 *g* H_2O.
   0·1566 *g*: 27·7 *cm*³ N bei 731 *mm* und 23°.
   0·5614 *g*: 0·0422 *g* $BaSO_4$.
2. 0·1691 *g*: 0·3161 *g* CO_2 und 0·1074 *g* H_2O.
   0·1069 *g*: 19 *cm*³ N bei 729 *mm* und 21°.
   1·0035 *g*: 0·0804 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

C	51·13	50·98
H	6·94	7·10
N	19·61	19·79
S	1·03	1·10

Weiterhin wurde Desamidoedestin aus entfettetem Edestin analysiert, das ebenso weit gewaschen war wie das vorher erwähnte.

0·2111 *g* Substanz gaben 0·3966 *g* CO_2 und 0·1308 *g* H_2O.
0·1914 *g* Substanz bei 17° und 744 *mm* 32·5 cm^3 N.

In 100 Teilen:

Teile C....	51·23	H	6·89	N	19·56

Die Zahlen zeigen, daß durch die Desamidierung weder der C- noch der H-Gehalt merklich geändert worden ist, wohl aber eine Zunahme im Stickstoffgehalt eintrat. Deshalb wurde untersucht, ob etwa Nitrosogruppen eingetreten seien. Ein Versuch mit der analysierten Substanz ergab, daß, wenn man sie mit konzentrierter Schwefelsäure anreibt, die Schwefelsäure sodann auf halbe Normalität verdünnt und Jodkaliumstärkekleister zusetzt, schon nach 5 bis 10 Sekunden Blaufärbung eintritt, während bei Zusatz des Reagens zu $^1/_2$-normaler Schwefelsäure die Blaufärbung erst nach 20 Minuten beginnt.

Bei neuerlicher Neudarstellung von Desamidoedestin wurde, wie früher schon erwähnt, das Auswaschen mit heißem Wasser fortgesetzt, bis im abfließenden Wasser keine salpetrige Säure nachzuweisen war. Die Jodkaliumstärkereaktion verschwand, wie auch schon bemerkt worden ist, viel später als die Lakmusreaktion.

Die so gewaschene Substanz, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, reagierte nach dem Verdünnen mit Jodkaliumstärkekleister nicht mehr.

Die Analysen gaben aber fast ganz dieselben Werte.

0·1501 *g* Substanz: 0·2809 *g* CO_2 und 0·0948 *g* H_2O.
0·1204 *g* Substanz: 20·6 cm^3 N bei 19° und 747 *mm*.
0·1317 *g* Substanz: 22·6 cm^3 N bei 19° und 758 *mm*.

In 100 Teilen:

C	51·04	—
H	7·01	—
N	19·66	19·48

Im Mittel gefunden:

für Edestin

C: 51·05, H: 6·81, N: 18·92, S: 1·05,

für Desamidoedestin

C: 51·09, H: 6·98, N: 19·62, S: 1·06.

Es können deshalb in den Präparaten der ersten Analysen nur sehr geringe Verunreinigungen vorhanden gewesen sein. Weiterhin ist die Zunahme des Stickstoffgehaltes bei der Desamidierung sichergestellt.

Es sei hervorgehoben, daß das desamidierte Edestin insofern von den anderen Desamidoproteïnen abweicht, als bei ihm gegenüber dem Ausgangsmaterial eine Erhöhung des N-Gehaltes über die Fehlergrenze zu verzeichnen ist, während bei anderen Proteïnen der N-Gehalt durch die Desamidierung eher etwas abnimmt.

Hydrolyse von Desamidoedestin.

Bei der Untersuchung der Produkte der Hydrolyse habe ich mich auf die Hexonbasen beschränkt. Obwohl die Hexonbasenbestimmung im Edestin, selbst schon mehrere Male gemacht, übereinstimmende Resultate gab, habe ich sie ausgeführt, um die nicht leichte Methode von Kossel und Kutscher[1] kennen zu lernen.

Es wurden hiezu 50 *g* Edestin mit 150 *g* konzentrierter Schwefelsäure und 300 *g* Wasser durch 14 Stunden am Wasserbad erwärmt.

Ich erhielt 1·374 *g* Histidinchlorhydrat ($C_6H_9N_3O_2 . 2\,HCl$), das entspricht 0·938 *g* Histidin.

Das Arginin wurde durch Titration mit $^1/_4$ n. Salpetersäure (Faktor 1·112) bestimmt. Verbraucht 124·3 *cm³*, entsprechend 6·02 *g* Arginin.

Das Lysin wurde als Pikrat gewogen: 0·862 *g*. Rechnet man die beim Umkristallisieren aus Wasser (80 *cm³*) in Lösung verbliebene Menge mit 0·44 *g* hinzu, hat man im ganzen 0·576 *g* Lysin. Der Explosionspunkt des Pikrates war 252°.

Dieses Resultat stimmt mit den bisherigen Ergebnissen[2] überein.

---

[1] Zeitschrift für physiologische Chemie, Bd. 31, p. 165 ff. Nachtrag ibid. Bd. 38, p. 172 ff.

[2] Die Tabelle ist der Abhandlung von Kossel und Patten, Zeitschrift für physiologische Chemie, Bd. 38, entnommen.

	Histidin	Arginin	Lysin
Schulze und Winterstein[1]	1·35%	10·7%	1·09%
	0·98	11·2	1·55
Abderhalden[2]	1·1	11·7	1
Kossel und Patten	2·63	13·97	1·67
	2·10	14·36	1·63
	2·10	—	—
In dieser Arbeit erhalten	1·87	12·04	1·15

Die Hydrolyse des Desamidoedestin ergab nun folgendes. Als 35 *g* desselben verwendet wurden, zeigte sich schon bei der Trennung des Arginins und Histidins vom Lysin, daß auffallend weniger Silbersulfat verbraucht wurde.

Gewogen wurde 1·118 *g* Histidindichlorid, welches Gewicht 0·764 *g* Histidin entspricht.

Zur Titration des Arginins wurden 1·4 cm^3 $^1/_2$ normaler Salpetersäure (vom Faktor 0·9235) verbraucht. Das entspricht 0·1127 *g* Arginin.

Gewogen wurden 0·122 *g* Argininnitrat. Das entspricht 0·0895 *g* Arginin.

Die Lysinfraktion, mit alkoholischer Pikrinsäure angerieben und 12 Stunden stehen gelassen, gab gar keine Kristallisation. Nach einigem Stehen schied sich eine harzige Masse ab, die mit Wasser in der Kälte aufgenommen, bei weiterem Stehen zu einem Kristallbrei erstarrte. Die Kristalle scharf abgesaugt wogen 1·39 *g*.

Sie ließen sich aus zirka $1^1/_2$ cm^3 heißen Wassers umkristallisieren (Ausbeute 0·62 *g*).

Der Schmelzpunkt war 194° und blieb konstant, als ein sehr kleiner Teil abermals umkristallisiert wurde. Knapp ober dem Schmelzpunkt tritt Zersetzung und Braunfärbung ein.

Aus der Mutterlauge wurden noch 0·1 *g* Kristalle vom Schmelzpunkt 189—190° gewonnen.

Analyse der vakuumtrockenen Substanz:

0·1096 *g*: 0·0402 *g* H_2O und 0·1418 *g* CO_2.
0·1046 *g*: 0·0404 *g* H_2O und 0·1358 *g* CO_2.

---

[1] Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. XXXIII.
[2] Ibid. Bd. XXXVII.

0·1212 *g*: 28·5 *cm*³ N bei 30° und 738 *mm*.
0·0799 *g*: 18·2 *cm*³ N bei 30° und 737 *mm*.

In 100 Teilen:

Teile C.....	35·29	35·40
Teile H.....	4·07	4·29
Teile N.....	24·63	24·79
Teile O...	36·01	35·52

Daraus ergibt sich die einfachste Formel $C_{12}H_{17}N_7O_9$, die dem Argininpikrat entspricht, für welches auch Fp. und andere Eigenschaften stimmen.

	Berechnet	Gefunden im Mittel
C	35·68	35·31
H	4·21	4·18
N	24·42	24·71

Als Mittelwert zwischen dem umkristallisierten und nichtreinen Argininpikrat beträgt die Ausbeute rund 1 *g* Pikrat. Das entspricht 0·44 *g* Arginin. Schlägt man diese 0·44 *g* Arginin zu dem Mittelwerte des Arginins aus dem Nitrat (mit 0·1), so ist die Gesamtmenge 0·54. Das sind 1·5 Teile Arginin aus 100 Teilen desamidierten Edestin.

Es wurden also gefunden in 100 Teilen Desamidoedestin:

Teile Histidin:	2·18
Teile Arginin:	1·5
Teile Lysin:	0

Bei einer weiteren Hydrolyse wurden 36 *g* desamidiertes Edestin (aus 50 *g* Edestin) verwendet.

Nachdem die Hydrolyse beendet und die Hauptmenge Schwefelsäure ausgefällt war, wurde die Flüssigkeit in zwei Hälften geteilt.

Mit dem einen Teil wurde das Kossel-Kutscher'sche Verfahren durchgeführt und dabei erhalten 0·32 *g* Histidin, 0·05 *g* Arginin aus dem Nitrat und 0·22 *g* aus dem wie früher erhaltenen Pikrat.

Lysinpikrat wurde auch diesmal nicht erhalten.

Demnach wurden gefunden in 100 Teilen Desamidoedestin:

Teile Histidin:	1·7
Teile Arginin:	1·5
Teile Lysin:	0

Der zweiten Hälfte der hydrolysierten Flüssigkeit wurde sofort 50prozentige Phosphorwolframsäurelösung zugesetzt, bis kein Niederschlag mehr ausfiel, das Phosphorwolframat wie üblich zersetzt und das Filtrat stark eingedampft. Nach Zusatz alkoholischer Pikrinsäurelösung zeigte sich dieselbe Erscheinung wie bei genauer Einhaltung des Kossel-Kutscherschen Verfahrens, nämlich Ausbleiben von Kristallisation und Abscheidung eines Harzes.

Es wurde nun versucht, durch fraktionelle Fällung der alkoholischen Lösung mit Äther, durch welche Skraup bei der Desamidogelatine Aminoverbindungen erhielt, die bei der Hydrolyse der Gelatine nicht auftreten, analoge Verbindungen nachzuweisen.

Bisher wurden nur geringe Kristallisationen erhalten, welche nach ihrem Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften Arginin enthalten.

Über die Abspaltung von Cyanwasserstoff aus α-bromsubstituierten Fettsäureamiden unter Bildung von Aldehyd beziehungsweise Keton

von

Dr. **Gustav Mossler.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Allgem. österr. Apothekervereines.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. November 1907.)

Die Abspaltung der Carboxylgruppe von α-Oxysäuren als Ameisensäure durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure ist eine bekannte Reaktion, wobei je nach der Konfiguration ein Keton oder Aldehyd entsteht. Eine andere Bildungsweise von Aldehyden unter Abspaltung von Kohlenstoff stellt der Abbau der Oxime von Aldohexosen unter Blausäureabspaltung zu Aldopentosen vor. Dabei wird durch Wasseraustritt aus der Oximgruppe intermediär das Nitril gebildet, welches bei der weiteren Behandlung Cyanwasserstoff liefert. Nun ist es möglich, wie die später angeführten Versuche zeigen, aus α-bromsubstituierten Fettsäureamiden durch Einwirkung von Lauge gleichfalls Cyanwasserstoff neben Bromwasserstoff abzuspalten, wobei entsprechend der Konstitution des reagierenden Fettsäureamides ein Aldehyd oder Keton entsteht. Diese Reaktion läßt sich aus der Konstitution eines α-halogensubstituierten Fettsäureamides nicht voraussehen, vielmehr wäre anzunehmen, daß unter dem Einfluß der hydrolisierend wirkenden Lauge Ammoniak abgespalten und die Säure zurückgebildet wird, wobei noch eventuell das Bromatom gegen die Hydroxylgruppe ausgetauscht werden kann.

Für das als Hypnotikum unter dem Namen Neuronal arzneilich verwendete Amid der Diäthylbromessigsäure wird

als Identitätsreaktion[1] die Erscheinung verwendet, daß es durch Kochen mit Lauge Blausäure abspaltet, welche mit der Berlinerblaureaktion nachweisbar ist. Die erzeugende Firma[2] gibt ferner an, daß dabei Diäthylketon entsteht. Außer Anführung dieser beiden Tatsachen ist in der Literatur über diese jedenfalls merkwürdige Reaktion nichts weiter verzeichnet. Es schien mir interessant, diese Reaktion auch bei anderen α-bromsubstituierten Fettsäureamiden zu versuchen, wobei alle möglichen Verkettungsarten des mit der Säureamidgruppe zusammenhängenden Kohlenstoffkomplexes in Betracht gezogen wurden, um einen näheren Einblick in den Mechanismus der Reaktion zu gewinnen. Gleichzeitig war die Untersuchung beabsichtigt, ob damit eine neue, für Aldehyde und Ketone gleichartige, allgemeine Darstellungsweise gegeben erscheint. Tatsächlich ist die Reaktion bei allen untersuchten α-bromsubstituierten Fettsäureamiden durchführbar, mit Ausnahme des niedersten Gliedes der Reihe, dem Amid der Monobromessigsäure.

Eine kombinierte Einwirkung von Lauge und Brom auf das Amid der α-Bromisobuttersäure war von N. Kishner[3] durchgeführt worden. Derselbe erhielt aus der alkalischen Flüssigkeit ein Bromid, das zum größten Teile aus Bromacetol, $(CH_3)_2\ CBr_2$, weniger aus β-Brompropylen bestand. Durch Destillieren der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit wurde dann Aceton erhalten. In diesem Falle wurde das Keton erst nach dem Ansäuern erhalten, während bei den in der Folge beschriebenen Versuchen unter Einwirkung von Lauge allein auf denselben Körper das Aceton direkt aus der alkalischen Flüssigkeit überdestilliert. Ferner erwähnt Kishner nichts über die gleichzeitige Abspaltung von Cyanwasserstoff.

Amid der Monobromessigsäure.

Die Darstellung dieser Substanz, gleichwie der übrigen im folgenden untersuchten α-Bromfettsäureamide, wurde nach

---

[1] Apoth. Ztg., 1904, p. 873.

[2] Kalle und Comp., Biebrich a. Rh.

[3] Journ. d. russ. chem. Ges., 37 (103—105), durch Zentral-Bl., 1905, 1219.

der sehr bequemen und gute Resultate liefernden Methode von C. A. Bischoff[1] durch Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf das in Benzol gelöste bromsubstituierte Fettsäurebromid durchgeführt. Der zur Kontrolle bestimmte Schmelzpunkt lag, entsprechend den Literaturangaben, bei 88°. Die Versuche mit diesem Körper erscheinen hier der Systematik wegen an erster Stelle angeführt, wurden aber tatsächlich erst nach gelungenen Versuchen bei anderen α-bromsubstituierten Fettsäureamiden durchgeführt. Trotz der bei diesen Körpern gewonnenen Erfahrungen gelang es in keiner Weise, die Abspaltung von Blausäure durchzuführen, vielmehr wird aller Stickstoff als Ammoniak unter Rückbildung der Carboxylgruppe abgespalten. Die wahrscheinliche Ursache dieser Ausnahmsstellung gegenüber den übrigen α-bromsubstituierten Fettsäureamiden soll später angeführt werden.

Acetaldehyd aus dem Amid der α-Brompropionsäure.

Der zur Kontrolle bestimmte Schmelzpunkt des Amides lag richtig bei 123°. Bei einer qualitativen Prüfung durch Kochen mit 10prozentiger Natronlauge wurde neben Verharzung deutlicher Geruch nach Acetaldehyd, aber auch starker Ammoniakgeruch gefunden. Die Flüssigkeit gab durch Versetzen mit einer Ferrosalzlösung, schwaches Erwärmen, Zusatz von Ferrisalz und Ansäuern deutliche Berlinerblaureaktion.

Zunächst wurden quantitative Versuche angestellt, wie weit durch Veränderung der Konzentration der Lauge, beziehungsweise ob durch alkoholische Lauge die Abspaltung von Cyanwasserstoff und damit die Bildung von Aldehyd gesteigert werden kann. Daß die Reaktion nicht allein nach der Gleichung $CH_3.CHBr.CONH_2 = CH_3.CHO + HCN + HBr$ verläuft, sondern auch Rückbildung der Carboxylgruppe unter Ammoniakabspaltung erfolgt, beweist das Auftreten von Ammoniak. Wegen der starken Verharzung durch die Lauge kann die gebildete Aldehydmenge nicht bestimmt werden, doch bietet die leicht durchführbare Bestimmung der entstandenen

[1] Berl. Ber., 30, p. 2311.

Blausäure die Möglichkeit, die Größe der Reaktion im Sinne der aufgezeichneten Gleichung zu messen. Die Blausäurebestimmung wurde durch Titration nach Liebig vorgenommen, wobei der gebildete Aldehyd, beziehungsweise der zur Lauge verwendete Alkohol durch Abdampfen entfernt und die wässerige Lösung durch Schütteln mit Kieselgur und Filtrieren von Aldehydharz befreit wurde. Berechnet man die Menge Cyanwasserstoff, welche nach der angeführten Umsetzungsgleichung aus einer bestimmten Menge gebildet würde, wenn die Reaktion nur in diesem Sinne verläuft, und setzt diese mit der tatsächlich gefundenen Menge ins Prozentverhältnis, so gibt diese Zahl direkt die gegenseitige Größe der beiden nebeneinander verlaufenden Umsetzungen an. Es entstanden bei $^1/_2$stündigem Kochen am Rückflußkühler unter Verwendung von

4prozentiger wässeriger KOH aus 0·4086 *g*: 0·0060 *g* HCN = 8·2% der theoretischen Menge,

40prozentiger wässeriger KOH aus 0·8029 *g*: 0·0195 *g* HCN = 13·6% der theoretischen Menge,

20prozentiger alkoholischer KOH aus 0·4284 *g*: 0·0308 *g* HCN = 40·4% der theoretischen Menge.

Die Bestimmung der auftretenden Menge Bromwasserstoff ergab im Mittel der drei Bestimmungen 94% der theoretisch abspaltbaren Menge.

Es wurde dann eine größere Menge α-Brompropionsäureamid der Einwirkung von 40prozentiger wässeriger Kalilauge in der Weise unterworfen, daß vom Anfang an ein Wasserdampfstrom durchgeblasen wurde, der den entstehenden Aldehyd vor dem Eintreten stärkerer Verharzung fortriß. Immerhin trat trotz der Vorsichtsmaßregel starke Verharzung ein. Die theoretisch bessere Ausbeute versprechende Einwirkung von alkoholischer Lauge war wegen der noch stärkeren Verharzung von vornherein auszuschließen. Das Destillat wurde wegen deutlichen Ammoniakgehaltes mit Schwefelsäure angesäuert und nochmals mit Wasserdampf destilliert. Das so gereinigte Destillat besaß deutlichen Geruch nach Acetaldehyd, reduzierte ammoniakalische Silberlösung und gab alle für Aldehyde charakteristische Farbenreaktionen. Wegen der Schwierigkeit, die in einer großen Menge Wassers vorhandene,

relativ geringe Menge Aldehyd als solche zu isolieren, wurde in schwefelsaurer Lösung oxydiert, um durch Analyse des Silbersalzes der entstandenen Säure den Aldehyd zu identifizieren. Mit dem Wasserdampf waren auch harzige Teile übergerissen worden, weshalb die Oxydation so vorsichtig durchgeführt wurde, daß ein Teil des Aldehydes noch unangegriffen blieb, mit der Absicht, den leichter oxydierbaren Aldehyd eher als die harzigen Verunreinigungen anzugreifen. Es wurde dann alkalisch gemacht, im Wasserdampfstrom destilliert, bis das Destillat geruchlos war, neuerdings mit Schwefelsäure angesäuert und die freie Säure übergetrieben. Durch Kochen mit Silberoxyd wurde das Salz hergestellt, welches im vakuumtrockenen Zustande auf den Silbergehalt untersucht wurde und für Silberacetat stimmende Zahlen ergab.

0·2923 *g* gaben 0·1899 *g* Silber.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $CH_3 COOAg$	Gefunden
Ag	64·66	64·96

Damit ist die Entstehung des der Essigsäure entsprechenden Acetaldehydes aus dem Amid der α-Brompropionsäure neben Cyanwasserstoff unter Abspaltung von Bromwasserstoff erwiesen.

Propionaldehyd aus dem Amid der α-Bromnormalbuttersäure.

Der Schmelzpunkt des hergestellten Amides wurde nach den Literaturangaben mit 112° gefunden. Bei der qualitativen Vorprüfung durch Kochen mit Lauge konnte deutlich die Abspaltung von Cyanwasserstoff durch die Berlinerblaureaktion nachgewiesen werden. Bei Bestimmung der Umsetzungsgröße im Sinne der Gleichung $CH_3 . CH_2 . CHBr . CONH_2 = CH_3 . CH_2 . CHO + HCN + HBr$, analog dem früher geschilderten Vorgange, wurden erhalten bei Verwendung von

40prozentiger wässeriger KOH aus 0·8279 *g*: 0·0356 *g* HCN = 26·4% der theoretischen Menge,

20prozentiger alkoholischer KOH aus 0·5245 *g*: 0·0513 *g* HCN = 60·1% der theoretischen Menge.

Dabei wurde nur geringe Verharzung bemerkt. Die durch Titration bestimmte Menge des abgespaltenen Bromwasserstoffes betrug in beiden Fällen über 95% der theoretisch möglichen Menge.

Es wurde dann aus einer größeren Menge auf dieselbe Weise wie zur Darstellung des Acetaldehydes, jedoch unter Verwendung von 20prozentiger alkoholischer Lauge, der Aldehyd hergestellt und durch nochmalige Wasserdampfdestillation nach Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure gereinigt. Das Destillat wies deutlichen Geruch nach Propionaldehyd auf und gab alle für die Anwesenheit eines Aldehydes charakteristischen Reaktionen. Zur Identifizierung wurde in bekannter Weise oximiert, wobei die nötige Menge Hydroxylamin bei bekannter Menge des ursprünglichen Amides nach der festgestellten Umsetzungsgröße bei Einwirkung alkoholischer Lauge berechnet wurde. Das durch Ausäthern erhaltene Oxim zeigte den Siedepunkt 131° und erstarrte nach längerem Stehen zum Teil zu Kristallen.

Bei der Bestimmung des Stickstoffgehaltes gaben 0·1892 g 32·1 cm^3 Stickstoff bei 16° und 746 *mm*.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $CH_3.CH_2.CH{:}NOH$,	Gefunden
N	19·17	19·42

Damit erscheint der aus α-Bromnormalbuttersäureamid unter Abspaltung von Cyanwasserstoff und Bromwasserstoffbildung entstandene Körper als Propionaldehyd identifiziert.

Aceton aus dem Amid der α-Bromisobuttersäure.

Das zur Verwendung gelangende Amid zeigte den in der Literatur verzeichneten Schmelzpunkt 148°. Nach dem Kochen mit Lauge konnte bei der qualitativen Prüfung starke Berlinerblaureaktion erhalten werden. Die Feststellung der Umsetzungsgröße nach der Formel $(CH_3)_2CBr.CONH_2 = (CH_3)_2CO + HCN + HBr$ ergab bei Verwendung von

40prozentiger wässeriger KOH aus 0·3656 *g*: 0·0502 *g* HCN = 84·4% der theoretischen Menge,

20prozentiger alkoholischer KOH aus 0·7986*g*: 0·1210*g* HCN = 93·2% der theoretischen Menge.

Die Lauge wirkte ohne Verharzung. Die Bromwasserstoffabspaltung betrug in beiden Fällen über 96% der theoretischen Menge.

Zur Darstellung einer größeren Menge Aceton wurde wie früher unter Verwendung von 40prozentiger wässeriger Lauge und Wasserdampfdestillation vorgegangen. Die wegen des entstandenen Ammoniaks nach dem Ansäuern nochmals destillierte Flüssigkeit besaß starken Acetongeruch und gab die für Aceton charakteristischen Reaktionen (Nitroprussidnatrium, Jodoformbildung, Reaktion von Denigès). Zur Identifizierung wurde das Oxim unter Verwendung überschüssiger Lauge hergestellt. Der durch Ausäthern gewonnene Körper destillierte bei 135° und erstarrte zu einer bei 60° schmelzenden Kristallmasse. Bei der Stickstoffbestimmung gaben 0·1542*g* 25·7 *cm*³ Stickstoff bei 12° und 744 *mm*.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $(CH_3)_2C:NOH$	Gefunden
N	19·17	19·35

Damit ist die Bildung von Aceton aus α-Bromisobuttersäureamid unter Abspaltung von Cyanwasserstoff und Bromwasserstoffbildung erwiesen.

Isobutylaldehyd aus dem Amid der α-Bromisovaleriansäure.

Das hergestellte Amid zeigt den in der Literatur verzeichneten Schmelzpunkt 133°. Die Berlinerblaureaktion wurde nach dem Kochen mit Lauge deutlich erhalten. Im Sinne der Umsetzungsgleichung $(CH_3)_2CH.CHBr.CONH_2 = (CH_3)_2CH.CHO + HCN + HBr$ wurde erhalten bei Verwendung von

40prozentiger wässeriger KOH aus 0·4848 *g*: 0·0556 *g* HCN = 76·2 % der theoretischen Menge,

20prozentiger alkoholischer KOH aus 0·6810*g*: 0·0767 *g* HCN = 75·1% der theoretischen Menge.

Beim Kochen mit wässeriger Lauge trat überhaupt keine, mit alkoholischer Lauge nur geringe Verharzung ein. Die Bromwasserstoffabspaltung erfolgte fast quantitativ.

Zur Darstellung des Isobutylaldehydes wurde wie bei der Gewinnung von Acetaldehyd vorgegangen. Das deutlich nach Isobutylaldehyd riechende Destillat, welches Öltröpfchen aufwies, gab alle für Aldehyde charakteristische Reaktionen. Zur Identifizierung wurde zur Säure oxydiert. Dabei waren die früher beobachteten Vorsichtsmaßregeln wegen des Fehlens von harzigen Bestandteilen unnötig. Das Silbersalz gab im vakuumtrockenen Zustande aus 0·7308 *g* Salz 0·4069 *g* Silber.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $(CH_3)_2CH.COOAg$	Gefunden
Ag.....	55·38	55·68

Das Resultat beweist die Bildung von Isobutylaldehyd unter Abspaltung von Cyanwasserstoff und Bromwasserstoffbildung aus α-Bromisovaleriansäureamid.

Diäthylketon aus dem Amid der Diäthylbromessigsäure.

Die Untersuchung wurde zur Kontrolle der früher angeführten Literaturangaben durchgeführt. Verwendung fand das käufliche, bei 67° schmelzende Präparat. Bei der Bestimmung der Umsetzungsgröße nach der Gleichung $(C_2H_5)_2CBr.CONH_2 = (C_2H_5)_2CO + HCN + HBr$ wurde erhalten bei Verwendung von

40prozentiger wässeriger KOH aus 0·6490 *g*: 0·00745 *g* HCN = 82·6% der theoretischen Menge,

40prozentiger alkoholischer KOH aus 0·9268 *g*: 0·1253 *g* HCN = 97·4% der theoretischen Menge.

In der Literatur findet sich die Angabe, daß aus 1 *g* Präparat 0·1 *g* Blausäure durch Lauge abgespalten wird; tatsächlich kann eine größere Menge erhalten werden, wenn die Konzentration genügend groß ist, oder besser alkoholische Lauge verwendet wird.

Das in der analogen Weise hergestellte und als in Wasser verteiltes Öl erhaltene Diäthylketon wurde nach den Angaben von Scholl[1] in das Oxim übergeführt, das einen Siedepunkt

[1] Berl. Ber., 21, p. 509.

von 168° bei 751 *mm* zeigte (Literaturangabe 162 bis 163° bei 726 *mm*). Bei der Stickstoffbestimmung gaben 0·2064 *g* Oxim 25·1 cm^3 Stickstoff bei 15° und 748 *mm*.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $(C_2H_5)_2C:NOH$	Gefunden
N	13·86	14·02

Damit erscheint die Literaturangabe, die Bildung von Diäthylketon aus Diäthylbromessigsäureamid unter Abspaltung von Blausäure und Bromwasserstoffbildung betreffend, als richtig.

Benzaldehyd aus dem Amid der Phenylbromessigsäure.

Die Untersuchungen mit diesem Körper wurden angestellt, einerseits um das Verhalten eines Benzolderivates zu untersuchen, andererseits um das Verhalten eines Körpers kennen zu lernen, bei welchem Gruppe $-CHBr.CONH_2$ an einem tertiären Kohlenstoffatom steht. Das Amid der Phenylbromessigsäure ist in der Literatur noch nicht verzeichnet und wurde aus dem nach Hell und Weinzweig[1] aus der Mandelsäure hergestellten Phenylbromessigsäurebromid auf die gleiche Weise wie die früheren Amide hergestellt. Das Amid stellt feine, weiße, verfilzte Nadeln dar, deren Schmelzpunkt mit 148° gefunden wurde. Bei der Brombestimmung wurden aus 0·3400 *g* Präparat 0·2956 *g* Bromsilber erhalten. Der Stickstoffgehalt wurde aus 0·2132 *g* mit 12·3 cm^3 N bei 14° und 750 *mm* gefunden.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_6H_5.CHBr.CONH_2$	Gefunden
Br	37·38	37·02
N	6·54	6·70

[1] Berl. Ber., 28, p. 2445.

Nach dem Kochen mit Lauge, wobei starker Benzaldehydgeruch auftrat, konnte die Berlinerblaureaktion deutlich erhalten werden. Bei der Bestimmung der Umsetzungsgröße nach der Formel $C_6H_5.CHBr.CONH_2 = C_6H_5.CHO + HCN + HBr$ wurden erhalten bei Verwendung von

40prozentiger wässeriger KOH aus 0·2998 *g*: 0·0205 *g* HCN = 54·3% der theoretischen Menge,

20prozentiger alkoholischer KOH aus 0·4545 *g*: 0·0443 *g* HCN = 77·3% der theoretischen Menge.

Beim Kochen trat starke Verharzung ein.

Zur Darstellung von Benzaldehyd wurde wegen der mit alkoholischer Lauge stark eintretenden Verharzung mit 40prozentiger wässeriger Lauge in der früheren Weise vorgegangen und das ammoniakhältige Destillat nach dem Ansäuern nochmals destilliert. Der übergegangene, schon durch den Geruch kenntliche Benzaldehyd schied sich in Öltröpfchen ab und wurde unter Verwendung überschüssiger Sodalösung zum Zerlegen des Hydroxylaminchlorhydrates oximiert. Das durch Ausäthern gewonnene und im Vakuum destillierte Oxim bildete ein dickes Öl, das in einer Kältemischung Kristalle abschied. Bei der Stickstoffbestimmung lieferten 0·1834 *g* 18·6 *cm*³ Stickstoff bei 13° und 740 *mm*.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_6H_5.CH:NOH$	Gefunden
N	11·57	11·66

Damit ist die Möglichkeit der Aldehydbildung nach der geschilderten Reaktion auch bei Benzolderivaten erwiesen.

Vergleicht man die Größe der Bildung von Aldehyd oder Keton bei den untersuchten α-bromsubstituierten Fettsäureamiden, welche der abgespaltenen Menge Cyanwasserstoff proportional ist, so zeigt es sich, daß die Stellung des Bromatoms an einem tertiären, sekundären und primären Kohlenstoffatom für die Umsetzungsgröße von bedeutendem Einfluß ist. Steht das Bromatom an einem tertiären Kohlenstoffatom, was die Bildung eines Ketons zur Folge hat, so verläuft die

Ketonbildung bei Verwendung von alkoholischem Kali fast quantitativ (Aceton 93·2%, Diäthylketon 97·4%), bei starker wässeriger Lauge in der weitaus überwiegenden Menge (Aceton 84·4%, Diäthylketon 82·6%). Die Bildungsgrößen beider Körper je nach der verwendeten Lauge zeigen schöne Übereinstimmung. Befindet sich das Bromatom neben einem Wasserstoffatom, also an einem sekundären Kohlenstoffatom, so wird ein Aldehyd gebildet, doch ist die Menge bedeutend geringer. Die folgende Übersicht gibt die Mengen der abgespaltenen Blausäure und damit des gebildeten Aldehydes an, ausgedrückt in Prozenten der theoretisch möglichen Menge.

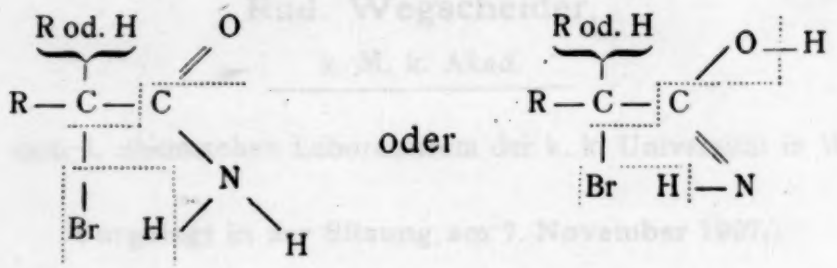
	Wässerige 40prozentige KOH	Alkoholische 20prozentige KOH
Acetaldehyd	13·6%	40·4%
Propionaldehyd ...	26·4	60·1
Isobutylaldehyd ...	76·2	75·1
Benzaldehyd	54·3	77·3

Bei den untersuchten aliphatischen Aldehyden ist deutlich eine Zunahme der Aldehydmengen mit dem Wachsen des Molekulargewichtes festzustellen. Steht hingegen das Bromatom in dem einzig möglichen Falle des Bromessigsäureamides an primärem Kohlenstoff, so ist die Reaktion im Sinne der Blausäureabspaltung überhaupt nicht durchführbar. Der Grund dürfte, abgesehen davon, daß hier das kleinstmögliche Molekül vorliegt, darin zu suchen sein, daß das Bromatom durch seine Stellung an einem primären Kohlenstoffatom schwerer reaktionsfähig ist als ein an sekundärem oder tertiärem Kohlenstoff stehendes, was, wie später gezeigt wird, für den Verlauf der Reaktion von Wichtigkeit ist.

Aus dem im vorstehenden beschriebenen Verhalten, besonders was den fast quantitativen Verlauf bei der Bildung von Keton betrifft, wobei das Bromatom an einem tertiären Kohlenstoff steht und dadurch besonders reaktionsfähig ist, darf der Schluß gezogen werden, daß die Geschwindigkeit der Abspaltung von Bromwasserstoff in einer bestimmten und später näher beschriebenen Weise für die Größe der Blausäureabspaltung von Ausschlag ist. Dabei wird man annehmen

dürfen, daß die Bromwasserstoffabspaltung der Bildung von Cyanwasserstoff vorausgehend diese bedingt und rascher erfolgt als die Abspaltung von Ammoniak unter Rückbildung der Säure, welche in größerem oder geringerem Maße immer festzustellen war. Die rückgebildete Säure tauscht dann Brom gegen Hydroxyl aus, wodurch neuerlich eine gewisse Menge Bromwasserstoff entsteht. Die Annahme, daß das Halogen bei der Reaktion im Sinne der Blausäureabspaltung mit einem dem Fettsäureamid zugehörigen Wasserstoffatom als Bromwasserstoff austritt, nicht aber, daß Bromwasserstoff beim Austausch gegen die Hydroxylgruppe entsteht, wird durch das Verhalten des zu Vergleichszwecken hergestellten Milchsäureamides gestützt, welches sich bei Einwirkung von Lauge glatt zu Säure und Ammoniak umsetzt. Würde das α-Brompropionsäureamid, welches Acetaldehyd liefert, zuerst in das Milchsäureamid übergeführt, so müßte, da keine Ionenreaktion vorliegt, auch das Zwischenprodukt der gleichen Umsetzung fähig sein. Nun kann aber das zur Bromwasserstoffbildung benötigte Wasserstoffatom nicht unter intermediärem Entstehen einer Doppelbildung von einem Kohlenstoffatom genommen werden, welches der Gruppe $-CHBr.CONH_2$ beziehungsweise $>CBr.CONH_2$ benachbart ist, denn sonst könnte das Phenylbromessigsäureamid, in welchem die erstere Gruppe an einem Kohlenstoffatom eines Benzolkernes steht, das kein Wasserstoffatom verfügbar hat, die Reaktion im Sinne der Blausäureabspaltung nicht liefern, während tatsächlich die Reaktion möglich ist. Vielmehr muß angenommen werden, daß das zur Bromwasserstoffbildung nötige Wasserstoffatom der Amidgruppe entstammt. Man wird zur Erklärung der dann eintretenden Cyanwasserstoffabspaltung an Stelle der gewöhnlich gebrauchten Konstitutionsformel $-C\begin{matrix}O\\NH_2\end{matrix}$ besser die tautomere Imidohydrinformel $-C\begin{matrix}OH\\NH\end{matrix}$ annehmen, da sich in letzterer der Sauerstoff für die folgende Atomverschiebung in aktionsfähigerer Form befindet als bei doppelter Bindung an Kohlenstoff. Dementsprechend würde die Bildung von Cyanwasserstoff durch Wegnahme eines am Stickstoff stehenden

Wasserstoffatoms durch das Bromatom unter Bromwasserstoffbildung eingeleitet werden, womit zugleich Abspaltung von Cyanwasserstoff und Eintritt des Sauerstoffes in doppelter Bindung an Stelle der beiden freiwerdenden Valenzen erfolgen muß, da der nach der Bromwasserstoffabspaltung entstehende Zwischenkörper nicht existenzfähig sein kann. Die Reaktion würde demnach unter Zugrundelegung der beiden Säureamidformeln in folgender Weise verlaufen:



Die geschilderte Reaktion kann die Herstellung hoch konstituierter Aldehyde aus den nächst höheren Fettsäuren vermitteln, indem diese nach dem Verfahren von Hell und Mitarbeitern[1] leicht unter Einwirkung von amorphem Phosphor und Brom α-bromsubstituierte Fettsäurebromide liefern. Diese können weiter in einfacher Operation in α-bromsubstituierte Fettsäureamide übergeführt werden, welche bei Einwirkung von Lauge nach dem geschilderten Verfahren unter Blausäureabspaltung Aldehyde liefern, welche um das der Carboxylgruppe zugehörige Kohlenstoffatom niedriger sind. Da der hergestellte Aldehyd leicht zur Säure oxydiert werden kann, welche bei neuerlicher Umsetzung den nächst niederen Aldehyd liefert, so ist dadurch eine neue Methode zum Abbau der Fettsäuren gegeben. Auch zur Synthese hochkonstituierter Aldehyde und Ketone kann die Reaktion unter Vermittlung der Malonsäuresynthese herangezogen werden. Die durch Einführung beliebiger Alkyle hergestellte Mono- oder Dialkylmalonsäure kann leicht in die entsprechende Mono- oder Dialkylessigsäure übergeführt werden, welche nach dem

[1] Berl. Ber., 22, p. 1745, 24, p. 937 und 2388.

früher geschilderten Vorgange in der α-Stellung durch Brom substituiert und zugleich in das Säurebromid übergeführt wird. Das daraus hergestelle Amid liefert den um den Kohlenstoff der Carboxylgruppe niedrigeren Aldehyd oder das entsprechende Keton.

Theorie der Verseifung der Glycerinester

von

Rud. Wegscheider,

k. M. k. Akad.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. November 1907.)

I. Versuchsergebnisse.

Die Verseifung der Triester des Glycerins (der sogenannten Triglyceride) in homogener Lösung verläuft, wenn man alle Konzentrationen durch ihr Alkaliäquivalent ausdrückt, unter allen bisher untersuchten Versuchsbedingungen ungefähr nach dem Gesetz der monomolekularen Reaktionen, wenn das Verseifungsmittel in großem Überschuß ist und seine Konzentration demgemäß als unveränderlich betrachtet werden kann, andernfalls nach dem Gesetze der bimolekularen Reaktionen.[1]

Die Versuche sind fast ausschließlich mit den Acetinen ausgeführt worden. Es ist keineswegs notwendig, daß sich bei den Glyceriden anderer Säuren (insbesondere auch bei den Fetten) genau dieselben Verhältnisse wiederfinden. Bis zum Beweis des Gegenteils kann man aber immerhin ein ähnliches Verhalten der Glyceride verschiedener Säuren für wahrscheinlich halten. Wenn im folgenden von Glycerinestern im allgemeinen gesprochen wird, so geschieht dies mit dem Vorbehalte, daß die Möglichkeit eines je nach der Natur der Säureradikale verschiedenen Verhaltens der Glyceride nicht

[1] Siehe die treffliche Bearbeitung der einschlägigen Literatur durch E. Abel in Ulzer-Klimont, Allg. und physiolog. Chemie der Fette (Berlin, Springer, 1906), p. 220. Auf diese Arbeit beziehen sich alle Zitate Abel'scher Darlegungen, die bloß mit dem Vermerk: »A. a. O.« versehen sind.

ausgeschlossen werden soll. In § 8 des Anhanges wird übrigens gezeigt werden, daß die Übertragung der an den Acetinen gefundenen Ergebnisse auf die Fette zu Ergebnissen führt, die mit der Erfahrung übereinstimmen.

α. Alkoholische Lösungen.

Daß in alkoholischer Lösung die Verseifung der Triglyceride durch Alkalien[1] ungefähr bimolekular verläuft, ist von Geitel[2] für Baumwollsamenöl, von Kremann[3] für Triacetin gezeigt worden. Die Konstanten sinken allerdings bei den Geitel'schen Versuchen ziemlich stark mit der Zeit; bei den Kremann'schen Versuchen ist diese Tendenz immerhin auch angedeutet.

Der bimolekulare Reaktionsablauf findet, wie zuerst Fanto[4] hervorgehoben hat, seine vollständige Erklärung durch die von Henriques[5] aufgefundene und von Kremann[6] quantitativ untersuchte Erscheinung, daß die (schon früher bekannte) Umsetzung der Triglyceride durch Basen in alkoholischer Lösung in Glycerin und Fettsäureäthylester sehr rasch verläuft; die nachfolgende Verseifung des letzteren muß dann naturgemäß bimolekular verlaufen.

In quantitativer Beziehung herrscht allerdings noch eine gewisse Unstimmigkeit. Denn Kremann hat die bimolekular gerechnete Verseifungskonstante des Triacetins in alkalisch-alkoholischer Lösung höher gefunden als die des Essigsäureäthylesters.

---

[1] Über das Verhalten der Glyceride gegen säurehaltigen Alkohol siehe Haller, Chem. Zentr., 1907, I, 151.

[2] Journal für prakt. Chemie, Neue Folge, *55*, 433 (1897).

[3] Monatshefte für Chemie, *26*, 815 (1905).

[4] Monatshefte für Chemie, *25*, 919 (1904).

[5] Chem. Zentr., 1898, I, 1074; II, 612.

[6] Monatshefte für Chemie, *26*, 783 (1905). Vergl. auch Fanto, ebendort, *25*, 923 (1904); Fanto und Stritar, Lieben-Festschrift, 533 (1906) oder Liebig's Annalen, *351*, 336 (1907); Stritar und Fanto, Monatshefte für Chemie, *28*, 383 (1907). Stritar und Fanto neigen der Ansicht zu, daß bei der Umwandlung der Glyceride durch alkoholisches Alkali neben der Umwandlung der Glyceride in die Äthylester sich auch die direkte Verseifung des Glycerids durch das Alkali in meßbarer Weise bemerkbar macht. Dieser Punkt bedarf wohl noch eingehenderer experimenteller und insbesondere auch rechnerischer Prüfung.

Die Verwandlung der Glyceride in die Äthylester erfolgt stufenweise, wie Stritar und Fanto [1] auf analytischem Wege gefunden haben. Das ist für die Kinetik der Verseifung in alkoholisch-alkalischer Lösung belanglos, so lange nur die Verseifung der Äthylester geschwindigkeitsbestimmend ist. Dagegen ist es aus Analogiegründen von großem Interesse für die Frage, ob die Verseifung der Glyceride auch unter anderen Umständen stufenweise erfolgt.

β. Wässerige Lösungen.

Diesbezüglich liegen zunächst Versuche von Geitel [2] über die Verseifung von Mono-, Di- und Triacetin durch **verdünnte Säuren** vor. Hier ist das Wasser das Verseifungsmittel; seine Konzentration kann als unveränderlich betrachtet werden. Wie insbesondere durch die von Abel [3] gegebene Neuberechnung klargestellt worden ist, hat sich nicht bloß beim Mono-, sondern auch beim Di- und Triacetin ein ungefähr monomolekularer Reaktionsablauf ergeben. Versuche, die schon bei kleinem Umsatz abgebrochen wurden, zeigten ein deutliches Absinken der Konstanten mit der Zeit. Dagegen gaben Versuche über Triacetinverseifung, die bis zu großen Umsätzen fortgeführt wurden, nach Abel's Berechnung eine sehr bemerkenswerte Konstanz der monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten. Die monomolekular gerechneten Koeffizienten der Verseifung

---

[1] Monatshefte für Chemie, *28*, 387 (1907). Die Angaben Geitel's (Journal für prakt. Chemie, Neue Folge, *55*, 444 [1897]) über das Entstehen von Mono- oder Diglyceriden bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge scheinen mir nicht beweisend zu sein. Die Vergrößerung der Alkohollöslichkeit kann mit der Gegenwart von Fettsäureestern zusammenhängen; vergl. diesbezüglich Fanto und Stritar, Lieben-Festschrift, 532 (1906) oder Liebig's Annalen, *351*, 335 (1907).

[2] Journal für prakt. Chemie, Neue Folge, *55*, 429 (1897); *57*, 113 (1898). Leider sind diese wichtigen Arbeiten durch rechnerische Mängel entstellt und selbst die Mitteilung der Versuchsergebnisse ist nicht frei von Unstimmigkeiten; z. B. stimmen in der ersten Abhandlung die Angaben über die Bereitung der Lösungen (p. 430) nicht mit den in den Tabellen (p. 431) angegebenen Konzentrationen. — Die Messungen von Löwenherz (Zeitschr. für phys. Chemie, *15*, 392 [1897]) sind nicht ausführlich mitgeteilt und daher für die Besprechung des Reaktionsablaufes nicht verwertbar.

[3] A. a. O., p. 232, 240.

des Mono-, Di- und Triacetins waren innerhalb der Versuchsfehler gleich, nahmen jedoch in der genannten Reihenfolge ab.

Die gleichen Reaktionen hat kürzlich J. Meyer[1] untersucht, nachdem er vorher die Verseifung der Glykolacetate bearbeitet hatte.[2] Auch er hat die monomolekular gerechneten Geschwindigkeitskoeffizienten ungefähr konstant, aber (abweichend von dem Ergebnisse der Geitel'schen Versuche) deutlich mit der Zeit ansteigend gefunden. Der Geschwindigkeitskoeffizient der Monoacetinverseifung ist merklich größer als der monomolekular gerechnete der Diacetinverseifung, letzterer nur wenig größer als der der Triacetinverseifung. Die Versuche Meyer's sind offenbar erheblich genauer als die Geitel's; sie sind daher dort, wo es auf Genauigkeit der Zahlenwerte ankam, der Besprechung zugrunde gelegt worden.

Die Verseifung durch **Alkali** in wässeriger Lösung ist von Kremann[3] am Triacetin geprüft worden. Die Versuche haben sich, da das Alkali nicht in großem Überschusse da war, ungefähr durch die Gleichung der bimolekularen Reaktion darstellen lassen; die Konstanten sinken aber merklich mit der Zeit.

II. Verläuft die Reaktion in wässeriger Lösung stufenweise?

Es ist in wässeriger Lösung keine Reaktion bekannt, welche den bimolekularen Reaktionsverlauf in ähnlicher Weise zu erklären gestatten würde, wie es bei der alkalischen Verseifung in alkoholischer Lösung der Fall ist. Daher ist, wie Kremann[4] betont, der bimolekulare Verlauf bei der Verseifung mit wässerigem Alkali ein Beweis für die stufenweise Verseifung; würde sie direkt vom Triglycerid zum Glycerin führen, so müßte die Reaktion quadrimolekular sein.

Ist dagegen das Verseifungsmittel in großem Überschusse, wie es bei der Verseifung in verdünnten Säuren der Fall ist, so muß der Reaktionsverlauf der Gleichung der monomolekularen

---

[1] Zeitschrift für Elektrochemie, *13*, 485 (1907).

[2] Zeitschrift für Elektrochemie, *13*, 186 (1907).

[3] Monatshefte für Chemie, *27*, 615 (1906).

[4] Monatshefte für Chemie, *27*, 610 (1906).

Reaktion genügen, wenn die Verseifung des Triglycerids nicht stufenweise erfolgt, sondern direkt zum Glycerin führt. Demgemäß hat Abel[1] mit Recht den Standpunkt eingenommen, daß die zur Zeit der Veröffentlichung seiner Arbeit bekannten Versuche über die Art des Reaktionsablaufes bei der Verseifung in verdünnten Säuren sowohl mit der direkten als mit der stufenweisen Verseifung der Triglyceride verträglich sind und daß nur Analogiegründe für die stufenweise Verseifung sprechen. Seither hat J. Meyer[2] einen kinetischen Beweis für den stufenweisen Verlauf beigebracht. Er hat nämlich gezeigt, daß die Berechnung der Versuche unter Annahme der stufenweisen Verseifung recht gute Konstanten gibt, die nur unregelmäßig schwanken, während die nach der Gleichung der monomolekularen Reaktionen gerechneten Konstanten stärkere Abweichungen und einen regelmäßigen Gang zeigen.

Die Beweiskraft dieser Darlegung wird allerdings dadurch etwas geschwächt, daß die Geschwindigkeitskoeffizienten gegen Versuchsfehler recht empfindlich sind und daß insbesondere kleine Fehler in den Anfangskonzentrationen einen Gang der Konstanten vortäuschen oder einen vorhandenen Gang verwischen können. Dieses Bedenken wird auch durch die Übereinstimmung mehrerer Versuchsreihen nicht behoben, da die Fehler der Anfangskonzentrationen auf konstanten Fehlern der angewendeten Methoden beruhen und daher immer im gleichen Sinne wirken können. Eine rechnerische Prüfung dieses Bedenkens liegt nicht vor.

Neben den zur Annahme der stufenweisen Verseifung führenden Analogien (insbesondere der von Knoblauch[3] untersuchten stufenweisen Verseifung des Bernsteinsäureäthylesters und der stufenweisen Verseifung der Triglyceride selbst in wässerig-alkalischer Lösung, sowie ihrer stufenweisen Umwandlung in Fettsäureäthylester durch alkoholisches Alkali) und dem Befund von J. Meyer, daß der Reaktionsablauf sich durch die Annahme stufenweiser Verseifung genauer darstellen läßt als durch die direkter Verseifung, scheint mir noch

---

[1] A. a. O., p. 245.

[2] Zeitschrift für Elektrochemie, *13*, 490, 493 (1907).

[3] Zeitschrift für physik. Chemie, *26*, 96 (1898).

ein sehr ausschlaggebender Grund für die stufenweise Verseifung zu sprechen, der sich aus der Größe der Geschwindigkeitskoeffizienten ergibt. Von vornherein sind sowohl die direkte als die stufenweise Verseifung mögliche Reaktionen. Soll nun der tatsächliche Reaktionsverlauf der direkten Verseifung entsprechen, so muß die Geschwindigkeitskonstante der quadrimolekularen Reaktion sehr viel größer sein als die der bimolekularen Verseifung des Triglycerids zum Diglycerid.

Das ist, wie J. Meyer zutreffend hervorhebt,[1] schon vom Standpunkte der atomistischen Betrachtungsweise durchaus unwahrscheinlich; diese Betrachtungsweise hat aber in solchen Fällen umsomehr Gewicht, als sie uns die einzige Begründung der Gesetze der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit geliefert hat und durch die Seltenheit der kinetisch polymolekularen Reaktionen eine kräftige Stütze findet.

In der Tat sind die Zahlenwerte der Konstanten derart, daß sie die Annahme einer stufenweisen Verseifung fast unvermeidlich machen. Unter Annahme der direkten Verseifung ist die gefundene Konstante des Triacetins bei 25·2° für 0·1 normale Salzsäure etwa 0·02.[2] Die Konstante der Verseifung des Triacetins zum Diacetin müßte gegen diese Zahl sehr klein sein, wenn die Verseifung praktisch direkt erfolgen soll.

Nun ist die Verseifungskonstante des Essigsäuremethylesters unter gleichen Umständen etwa 0·038, die des Monoacetins 0·026. Was über die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten von der Art des Alkohols bekannt ist,[3] läßt es vielleicht als möglich erscheinen, daß die Konstante der Verseifung des Triacetins zum Diacetin kleiner sei als 0·026. Aber mit Rücksicht auf die verhältnismäßig geringen Unterschiede zwischen den Acetaten des Methyls und Phenyls oder des *n*-Propyls und Oktyls wird sie kaum viel kleiner sein können als die Hälfte von der Konstante des Monoacetins, selbst wenn man die größere Zahl der reaktionsfähigen Gruppen außeracht läßt.

Ein Wert des Koeffizienten für die Verseifung des Triacetins zum Diacetin, der gegen die Konstante der direkten Verseifung verschwinden würde, ist somit auch auf Grund der

---

[1] Zeitschrift für Elektrochemie, *13*, 486 (1907).

[2] Mit natürlichen Logarithmen gerechnet; Zeit in Stunden.

[3] Siehe Anhang, § 1.

Analogie mit anderen experimentell bestimmten Verseifungsgeschwindigkeiten durchaus unwahrscheinlich und demgemäß auch das Auftreten einer rein quadrimolekularen Verseifung. Gegen die Annahme, daß die quadrimolekulare und die stufenweise Verseifung nebeneinander verlaufen (derart, daß die quadrimolekulare Verseifung nicht zu vernachlässigen ist), ist dann noch das Meyer'sche Argument geltend zu machen.

III. Wie ist der stufenweise Reaktionsablauf mit der Gültigkeit des Gesetzes der mono- oder bimolekularen Reaktion vereinbar?

Nach dem Vorhergegangenen ist der Theorie der Verseifung der Glycerinester die Annahme der stufenweisen Verseifung zu Grunde zu legen. Demgemäß verlaufen mehrere Reaktionen nebeneinander. In diesem Falle kann der durch die Bildung der freien Säuren (bei der Wasserverseifung) oder ihrer Salze (bei der Alkaliverseifung) gemessene Reaktionsablauf nur dann der Gleichung der bimolekularen (oder bei großem Überschusse des Verseifungsmittels der monomolekularen) Reaktionen entsprechen, wenn zwischen den Konstanten der einzelnen Reaktionen bestimmte Beziehungen bestehen.[1]

Die eine denkbare Beziehung ist die, welche gewöhnlich angenommen wird, wenn eine Reaktion nach einer niedereren Ordnung verläuft, als nach der Reaktionsgleichung zu erwarten ist. Nach dem Vorgange von van't Hoff nimmt man in solchen Fällen einen stufenweisen Reaktionsablauf an, und zwar derart, daß nur eine Reaktion (gewöhnlich die erste Stufe) mit endlicher, die anderen mit praktisch unendlicher Geschwindigkeit verlaufen. Bezüglich der Verseifung der Glyceride hat wohl zuerst Fanto[2] auf diese Möglichkeit hingewiesen, und zwar insbesondere auf den speziellen Fall, daß die Verseifung des Triglycerids zum Diglycerid langsam, die folgenden Stufen sehr rasch verlaufen. Er bemerkt auch, daß dies nach der Geitel'schen

[1] Das gilt für die Alkaliverseifung natürlich ebensogut wie für die Verseifung in saurer Lösung.

[2] Monatshefte für Chemie, *25*, 922 (1904).

Auffassung des Reaktionsverlaufes unmöglich sei. Man darf mit Abel[1] dieses Bedenken wohl schärfer formulieren und sagen, daß diese Annahme wenigstens für die Verseifung in saurer Lösung mit den von Geitel und J. Meyer experimentell ermittelten Tatsachen unverträglich ist.

Diesem für die Verseifung in saurer Lösung entscheidenden Grund kann noch ein auch für die alkalische Verseifung zutreffender Wahrscheinlichkeitsgrund hinzugefügt werden, nämlich der, daß die (allgemeinere) Annahme, es seien die Geschwindigkeitskonstanten zweier Stufen (sei es in saurer oder alkalischer Lösung) praktisch unendlich groß gegen die Konstante einer dritten Stufe, im Widerspruche steht mit den Erfahrungen, die man über die Abhängigkeit der Verseifungskonstanten von der Natur des Alkohols gemacht hat.[2] Wenn auch die Konstanten (insbesondere bei der alkalischen Verseifung) von der Natur des Alkohols abhängen, so ist doch keine Tatsache aufgefunden worden, welche eine Analogie zu einem derart großen Unterschied der Verseifungskonstanten bei den drei Stufen der Triglyceridverseifung bieten würde.

Somit muß wohl der einfache Gesamtablauf der Verseifung der Glycerinester auf andere (endliche) Beziehungen zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Reaktionsstufen zurückgeführt werden. Nun hat Geitel[3] gefunden, daß die Konstanten der drei Stufen der Triglyceridverseifung im Verhältnisse 3 : 2 : 1 stehen und auch darauf aufmerksam gemacht, daß bei diesem Konstantenverhältnisse die Formeln für den Reaktionsablauf sehr vereinfacht werden. Abel[4] hat dann klar gezeigt, daß bei diesem Konstantenverhältnis ein (bei großem

[1] A. a. O., p. 237. Der Bemerkung Abel's, daß Fanto nicht das Geitelsche Geschwindigkeitsverhältnis 3 : 2 : 1, sondern die unter Annahme trimolekularen Ablaufes beim Diacetin und quadrimolekularen Ablaufes beim Triacetin berechneten Koeffizienten hätte benutzen sollen, kann ich nicht beistimmen. Fanto hat einen besonderen Fall des stufenweisen Reaktionsverlaufes erwogen und mußte daher Konstanten benutzen, die unter Voraussetzung des stufenweisen Verlaufes berechnet sind.

[2] Siehe Anhang, § 1.

[3] Journal für prakt. Chemie, Neue Folge, *57*, 120 (1898).

[4] A. a. O.

Überschuß des Verseifungsmittels) im ganzen monomolekularer Reaktionsablauf herauskommen muß.[1] J. Meyer[2] hat das Konstantenverhältnis auf Grund neuer Versuche und strengerer Berechnung derselben zu 3·06 : 2·00 : 1·25 (bei 25·2°) gefunden und dadurch nachgewiesen, daß das Geitel'sche Konstantenverhältnis zwar angenähert, aber nicht sehr genau zutrifft.

Geitel hat mit Recht dieses Verhältnis der Konstanten mit der Zahl der reaktionsfähigen Gruppen in der Molekel in Beziehung gebracht.[3] In der Tat ist von vornherein zu erwarten, daß eine Verbindung, die *n* genau (auch hinsichtlich ihrer Stellung zur Gesamtmolekel) gleiche reaktionsfähige Gruppen hat, einen *n*-mal so großen Geschwindigkeitskoeffizienten geben wird als eine Verbindung, die nur eine solche Gruppe enthält.

Dieser Fall ist nämlich ein Grenzfall jenes Falles, daß eine Verbindung *n* verschiedene Gruppen enthält, die alle die gleiche Reaktion eingehen können. In letzterem Falle bekommt man *n* Differentialgleichungen für die *n* möglichen Reaktionen, welche alle die gleiche Form haben und sich nur durch die Werte der Konstanten unterscheiden. Dann kann der gesamte Reaktionsablauf durch eine Geschwindigkeitsgleichung von gleicher Form dargestellt werden, in der nur eine Konstante $K = k_1 + k_2 + \ldots + k_n$ auftritt. Im besonderen Falle, daß alle k gleich sind, wird $K = nk$. Allerdings wird das einfache Zahlenverhältnis in Wirklichkeit nur dann an untersuchbaren Stoffen beobachtet werden können, wenn nicht nur die reaktionsfähigen Gruppen die gleiche Stellung in der Molekel haben, sondern auch die durch Änderung der Zahl der reaktionsfähigen Gruppen gesetzte Änderung der Molekel die Reaktionsfähigkeit der einzelnen Gruppen nicht ändert; das trifft aber wohl nie genau und häufig nicht einmal annähernd zu.[4]

---

[1] Abel hat auch diesen Fall eines einfachen Gesamtablaufes auf den Fall von beliebig vielen aufeinanderfolgenden Stufen ausgedehnt (Zeitschrift für physik. Chemie, *56*, 558 [1906]).

[2] Zeitschrift für Elektrochemie, *13*, 493 (1907).

[3] Journal für prakt. Chemie, Neue Folge, *57*, 120 (1898). Abel hat sich dieser Geitel'schen Auffassung gegenüber zuerst ablehnend verhalten (a. a. O., p. 234), dann aber ihr angeschlossen (Zeitschrift für Elektrochemie, *12*, 681 [1906]) und sie in der Sprache der atomistisch-kinetischen Auffassung dargestellt.

[4] Z. B. nicht bei der Verseifung des Bernsteinsäureäthylesters, da hier trotz der gleichen Stellung der beiden Gruppen in der Molekel das Konstantenverhältnis rund 10 ist.

Ein sehr interessantes Beispiel der Verseifung des Triesters einer dreibasischen Säure, bei dem das Konstantenverhältnis auch nicht annähernd 3 : 2 : 1 ist, ist bereits vor längerer Zeit von Cavalier[1] untersucht worden. Er hat bei der Verseifung der Phosphorsäuremethylester durch Wasser für die Verseifung des Triesters zum Diester die Konstante 0·0632, für die Verseifung des Diesters zum Monoester 0·0036, für die Verseifung des Monoesters 0·0056 gefunden. Für die Äthylester sind die Konstanten 0·0114, 0·00151, 0·00315. Die Konstante der Mittelstufe ist also in beiden Fällen kleiner als die der beiden anderen. In alkalischer Lösung sind die Unterschiede noch größer, da der Triester noch rascher verseift wird als durch Wasser, während die Salze der Estersäuren haltbarer sind als die freien Säuren.

Wenn sonach auch die Koeffizienten einer Verbindung mit *n* reaktionsfähigen Gruppen nur in Ausnahmefällen ungefähr *n*-mal so groß sein werden als die einer Verbindung mit einer derartigen Gruppe, so steht doch die Verseifung der Glykol- und Glycerinester diesbezüglich nicht vereinzelt da; vielmehr ist ein ähnlicher Fall aus dem Gebiete der Gleichgewichtslehre seit langem bekannt.

Für die elektrolytischen Dissoziationskonstanten mehrwertiger Säuren habe ich nämlich nachgewiesen,[2] daß die Konstante der Verbindung gleich ist der Summe der Konstanten der einzelnen Gruppen. Die Bedingung, daß die Änderung der Zahl der reaktionsfähigen Gruppen die Reaktionsfähigkeit der einzelnen Gruppen nicht ändert, ist vielfach annähernd erfüllt, wenn man Verbindungen mit freiem und durch Methyl oder Äthyl verestertem Carboxyl vergleicht.[3] Demgemäß sind die Affinitätskonstanten symmetrischer zweibasischer Säuren häufig ungefähr doppelt so groß als die ihrer sauren Methyl- oder Äthylester.

IV. Theorie der Verseifung der Glycerinester.

Alle Forscher, welche sich mit diesem Gegenstande beschäftigt haben, haben für jede Stufe der Verseifung nur je eine Reaktion in Betracht gezogen. Da aber die Di- und Mono-

---

[1] Ann. chim. phys. VII., *18*, 485 (1899).

[2] Monatshefte für Chemie, *16*, 153 (1895).

[3] Vergl. diesbezüglich noch Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *23*, 298, 303 (wo auch gezeigt wird, daß die Affinitätskonstanten mehrbasischer Säuren sich durch Summierung der Dissoziationskonstanten der einzelnen Carboxyle mit demselben Grade der Annäherung berechnen lassen, wie die einbasischer Säuren), 346 (1902).

glyceride in zwei isomeren Formen auftreten können,[1] sind tatsächlich zwei Reaktionen für die Verseifung von Triglycerid zu Diglycerid, drei Reaktionen für die Verseifung von Di- zu Monoglycerid und zwei Reaktionen für die Verseifung der Monoglyceride möglich. Auf im ganzen drei Reaktionen kommt man nur, wenn man die Konstanten einzelner Reaktionen als praktisch Null betrachtet.[2] Diese Annahme ist aber sehr unwahrscheinlich und kann insbesondere für die Verseifung in saurer Lösung als ausgeschlossen betrachtet werden, da hier die Verseifungsgeschwindigkeit primärer und sekundärer Alkohole sich nur mäßig unterscheidet und auch die sonstige Beschaffenheit der Alkohole nur einen verhältnismäßig geringfügigen Einfluß hat.[3]

Ich habe es daher nicht für überflüssig gehalten, unter Anwendung der von mir gegebenen allgemeinen Formulierung der Geschwindigkeitsgleichungen von Simultanreaktionen[4] zu untersuchen, in welchen Fällen bei der stufenweisen Verseifung der Glycerinester durch einen großen Überschuß des Verseifungsmittels bei Berücksichtigung aller möglichen Zwischenprodukte ein monomolekularer Reaktionsablauf herauskommt, wenn der Fortschritt der Reaktion durch die abgespaltete Säure und die Konzentration der Glyceride durch ihr Alkaliäquivalent gemessen wird.

---

[1] Rein dargestellt sind, so viel mir bekannt, bisher nur isomere Diglyceride (Guth, Chem. Zentr., 1903, I, 133; die Angaben von Laufer [Jahresber. für Chemie, 1876, 343] scheinen mir nicht ausreichend, um die Annahme zu begründen, er habe ein zweites Diacetin in Händen gehabt). Übrigens hat schon Hundeshagen (Journal für prakt. Chemie, Neue Folge, *28*, 226, 231 [1883]) die Existenz isomerer Mono- und Distearine wahrscheinlich gemacht. Reine α-Monoglyceride sind von Krafft (Berichte der Deutschen chem. Ges., *36*, 4341 [1903]) dargestellt worden. Die Darstellbarkeit der Isomeren ist nach den Erfahrungen über die Estersäuren unsymmetrischer zweibasischer Säuren nicht zu bezweifeln. Daß Mono- und Diacetin Gemische von Isomeren sein können, hat Geitel (Journal für prakt. Chemie, Neue Folge, *57*, 117 [1898]) erwähnt, ohne darauf weiter einzugehen.

[2] Es ist nicht notwendig, vier Konstante gleich Null zu setzen, wie aus dem Folgenden hervorgehen wird.

[3] Siehe Anhang, § 1.

[4] Monatshefte für Chemie, *21*, 693 (1900), oder Zeitschrift für physik. Chemie, *35*, 513 (1901).

Im folgenden bedeuten T die Formel eines Triglycerids, D_1 die eines symmetrischen, D_2 die eines unsymmetrischen Diglycerids, M_1 die eines Monoglycerids mit endständigem Säurerest, M_2 die eines Monoglycerids mit mittelsständigem Säurerest, G die des Glycerins, H die Formel eines Verseifungsmittels (H_2O, OH'), J die Formel des neben Glycerin oder Glyceriden entstehenden Verseifungsproduktes (Säure oder Säureanion).

Die in Betracht kommenden Reaktionen sind (unter Beisetzung des für den betreffenden Geschwindigkeitskoeffizienten zu benutzenden Zeichens):

$$\left.\begin{array}{l} T+H\rightarrow D_1+J\ (k_1) \quad D_1+H\rightarrow M_1+J\ (k_{11}) \\ T+H\rightarrow D_2+J\ (k_2) \quad \left\{\begin{array}{l} D_2+H\rightarrow M_1+J\ (k_{21}) \\ D_2+H\rightarrow M_2+J\ (k_{22}) \end{array}\right. \quad M_2+H\rightarrow G+J\ (k_{20}) \end{array}\right\} \quad M_1+H\rightarrow G+J\ (k_{10})$$

Die Rechnung, deren Gang im Anhang (§ 2 bis 4) mitgeteilt wird, ergibt, daß der durch das gebildete J gemessene gesamte Reaktionsverlauf bei der Verseifung von Triglyceriden durch stark überschüssiges Verseifungsmittel in drei Fällen das Gesetz der monomolekularen Reaktionen befolgt. Die Bedingungen[1] für diese drei Fälle sind, wenn K die Konstante der scheinbar monomolekularen Gesamtreaktion ist:

$$k_1+k_2=3K,\ k_{11}=2K,\ k_{21}+k_{22}=2K,\ k_{10}=K,\ k_{20}=K. \quad \text{(I)}$$

[1] Man könnte vielleicht auf den Einfall kommen, folgendermaßen zu schließen: Da die Konstanten alle möglichen positiven Werte haben können, ist die Zahl der möglichen Gruppen von Konstantenwerten ein Unendlich der siebenten Ordnung. Die Bedingungen sind so beschaffen, daß nur zwei Konstante (wenigstens innerhalb gewisser Grenzen) willkürlich gewählt werden können. Die Zahl der Wertegruppen, die den monomolekularen Reaktionsverlauf liefern, ist daher ein Unendlich der zweiten Ordnung. Somit ist die Wahrscheinlichkeit, daß die Konstanten dem monomolekularen Reaktionsablauf entsprechende Werte haben, unendlich klein und daher die Annahme des stufenweisen Verlaufes unzulässig. Ein solcher Schluß wäre nur zulässig, wenn alle denkbaren Wertegruppen gleich wahrscheinlich wären. Da aber die k gesetzmäßig mit der Konstitution verknüpft sind, sind nicht alle Wertegruppen gleich wahrscheinlich und daher der hier angedeutete Schluß nicht statthaft.

$$\left.\begin{aligned} k_1 &= \frac{3KB}{C}, \quad k_2 = -\frac{3K^2}{C}, \quad k_{11} = K, \quad k_{21}+k_{22} \gtreqless 2K,^1 \\ k_{10} &= \frac{K(2a-k_{21})-a^2}{B-k_{21}}, \quad k_{20} = K. \end{aligned}\right\} \text{(II)}$$

In diesen Formeln ist

$$a = k_{21}+k_{22}, \quad B = 2K-a, \quad C = K-a.$$

$$\left.\begin{aligned} k_1+k_2 &= 3K, \quad k_{11} = \frac{12K^2k_1+k_{21}(3K-k_1)^2}{k_1(3K+k_1)}, \\ k_{21} &\gtreqless K,^2 \quad k_{22} = \frac{6K(K-k_{21})}{3K+k_1}, \\ k_{10} &= \frac{12K^2k_1+k_{21}(3K-k_1)^2}{2k_1(3K+k_1)}, \quad k_{20} = K.^3 \end{aligned}\right\} \text{(III)}$$

Die Darstellung des Gesamtablaufes der Reaktion sowie die jeweilig auftretenden Gesamtkonzentrationen an Mono- und an Diglyceriden sind beim Zutreffen der Bedingung (I) identisch mit den Folgerungen, die sich aus der Annahme von nur drei Reaktionen mit dem Konstantenverhältnisse 3 : 2 : 1 ergeben. Denn die fünf Differentialgleichungen, welche zur Beschreibung des Reaktionsablaufes erforderlich sind (Gleichungen 2 in § 2 des Anhanges), lassen sich in diesem Fall in drei zusammenziehen, welche nur die Gesamtkonzentrationen der Mono- und der Diglyceride enthalten (aber nicht die Konzentrationen der einzelnen Isomeren) und deren Konstanten im Verhältnisse 3 : 2 : 1 stehen.

Vom Standpunkte des Reaktionsmechanismus ist dagegen die Geitel'sche Annahme dreier Reaktionen nur ein unwahrscheinlicher Sonderfall der Bedingung (I). Es ist entweder

$k_1 = 3K$, $k_{11} = 2K$, $k_{10} = K$, $k_2 = 0$, k_{21}, k_{22} und k_{20} unbestimmt,[4]

---

[1] Mathematisch genommen sind k_{21} und k_{22} ganz beliebig. Aber nur bei Erfüllung der hier aufgenommenen Bedingung wird kein k negativ.

[2] Bedingung dafür, daß kein k negativ wird.

[3] Über andere Formen der Bedingungen (II) und (III) siehe den Schluß des § 4 im Anhange.

[4] Wenn $k_2 = 0$ ist, werden D_2 und M_2 überhaupt nicht gebildet. Dann können die Koeffizienten jener Reaktionen, bei denen diese Stoffe verbraucht werden, ganz beliebige Werte haben; sie kommen in der Rechnung überhaupt nicht vor.

oder

$k_2 = 3K$, $k_{21} = 2K$, $k_{10} = K$, $k_1 = k_{22} = 0$, k_{11} und k_{20} unbestimmt,

oder

$k_2 = 3K$, $k_{22} = 2K$, $k_{20} = K$, $k_1 = k_{21} = 0$, k_{11} und k_{10} unbestimmt.

Alle drei Möglichkeiten sind offenbar besondere Fälle der Bedingung (I).

Der Unterschied zwischen der Geitel'schen Annahme und der Bedingung (I) gewinnt praktische Bedeutung, sobald die tatsächlich vorhandenen Abweichungen vom monomolekularen Ablauf der Gesamtreaktion berücksichtigt werden.

Diese Abweichungen kommen sicherlich zum Teil daher, daß k_{10} und k_{20}, ferner k_{11} und $k_{21}+k_{22}$ zwar in roher Annäherung, aber nicht genau gleich sind, und können auf Grund der engeren Geitel-Abel'schen Annahme nicht zutreffend behandelt werden.

Dieselben Bedingungen (I, II oder III) gelten auch für den bimolekularen Reaktionsablauf, der auftritt, wenn das Verseifungsmittel nicht in großem Überschuß ist.[1] Sie gelten daher auch für die Kremann'schen Versuche über die Verseifung des Triacetins durch Alkali in wässeriger Lösung.

Für die Verseifung in saurer Lösung ist eine Entscheidung zwischen diesen drei Bedingungen möglich. In diesem Fall ist nämlich nachgewiesen, daß bei Überschuß des Verseifungsmittels nicht bloß die Verseifung des Triglycerids, sondern auch die des Diglycerids monomolekular verläuft und daß die monomolekular gerechneten Verseifungskonstanten des Tri-, Di- und Monoglycerids gleich sind.

Diese Beobachtungen führen unter Zuziehung von Annahmen über die Beschaffenheit der verwendeten Präparate und über die möglichen Zahlenwerte der Geschwindigkeitskoeffizienten, die durch bekannte Analogien gerechtfertigt sind, mit großer Wahrscheinlichkeit zu dem Schlusse, daß nur die Bedingung (I) den Tatsachen entspricht.[2]

---

[1] Der Beweis hiefür findet sich in § 7 des Anhanges. Für den etwas abweichenden Fall von n aufeinanderfolgenden Reaktionsstufen mit dem Konstantenverhältnisse $n : n-1 : \ldots : 1$ ist der Nachweis bereits in ähnlicher Weise durch Abel geführt worden (Zeitschrift für physik. Chemie, *56*, 561 [1906]).

[2] Siehe Anhang, § 5 und 6.

Was die Verseifung durch Alkalien betrifft, so ist bisher der monomolekulare Ablauf bei viel Verseifungsmittel oder der bimolekulare bei Fehlen eines großen Überschusses nur für die Triglyceride, aber nicht für die Diglyceride nachgewiesen und auch die Verseifungskonstante der zugehörigen Monoglyceride ist unbekannt. Es läßt sich also kein ähnlicher Schluß ziehen, wie für die Verseifung in saurer Lösung. Demgemäß sind für die alkalische Verseifung die Bedingungen (I), (II) und (III) vorläufig gleich möglich. Die Annahme der Bedingung (I) auch für die alkalische Verseifung, die ich derzeit bevorzuge, kann gegenwärtig nur durch die Hypothese einer Analogie zwischen der Verseifung durch Wasser und durch Hydroxylionen gerechtfertigt werden.[1]

Die Frage, welche Werte der einzelnen Geschwindigkeitskoeffizienten auf Grund der Bedingung (I) am wahrscheinlichsten sind, kann etwa in folgender Weise beantwortet werden. Bedingung (I) erfordert zunächst die Gleichheit von k_{10} und k_{20}, d. h. die Verseifung der beiden Monoglyceride muß gleich rasch vor sich gehen; es macht also keinen Unterschied, ob ein primäres oder ein sekundäres Hydroxyl des Glycerins verestert ist. Die Annahme der Unabhängigkeit der Verseifungsgeschwindigkeit von der Stellung der zu verseifenden Gruppe in Verbindung mit dem Geitel'schen Gedanken von der Proportionalität der Geschwindigkeitskonstanten mit der Zahl der verseifbaren Gruppen und mit der Annahme, daß die Verseifbarkeit einer Gruppe unabhängig davon ist, ob die anderen Gruppen verestert sind oder nicht, führt zu ganz bestimmten Werten für die übrigen Konstanten, k_1 und k_{11} entsprechen Reaktionen, bei denen zwei Gruppen der Molekel verseifbar sind, alle übrigen Konstanten Reaktionen, bei denen nur eine verseifbare Gruppe in Betracht kommt. Es wird also

$$k_1 = k_{11} = 2K, \quad k_2 = k_{21} = k_{22} = k_{10} = k_{20} = K,$$

welche Werte die Bedingung (I) befriedigen. Zur Charakterisierung des Reaktionsverlaufes bei diesen Konstantenwerten sind in der folgenden Tabelle die Konzentrationen der vorhandenen Stoffe bei der Triglyceridverseifung in Bruchteilen der Anfangskonzentration des Triglycerids zu verschiedenen Zeiten angeführt. Die mit einem Stern (*) bezeichneten Werte sind die während der Verseifung auftretenden Maximalwerte. Das Verhältnis der Konzentrationen von D_1 und D_2 bleibt dauernd 2 : 1, das der Konzentrationen von M_1 und M_2 5 : 1.

---

[1] Ob die Bedingungen (II) und (III) auf Grund der Gesetzmäßigkeiten der Verseifungskonstanten ausgeschlossen werden können, habe ich nicht untersucht.

oder

$k_2 = 3K$, $k_{21} = 2K$, $k_{10} = K$, $k_1 = k_{22} = 0$, k_{11} und k_{20} unbestimmt,

oder

$k_2 = 3K$, $k_{22} = 2K$, $k_{20} = K$, $k_1 = k_{21} = 0$, k_{11} und k_{10} unbestimmt.

Alle drei Möglichkeiten sind offenbar besondere Fälle der Bedingung (I). Der Unterschied zwischen der Geitel'schen Annahme und der Bedingung (I) gewinnt praktische Bedeutung, sobald die tatsächlich vorhandenen Abweichungen vom monomolekularen Ablauf der Gesamtreaktion berücksichtigt werden.

Diese Abweichungen kommen sicherlich zum Teil daher, daß k_{10} und k_{20}, ferner k_{11} und $k_{21}+k_{22}$ zwar in roher Annäherung, aber nicht genau gleich sind, und können auf Grund der engeren Geitel-Abel'schen Annahme nicht zutreffend behandelt werden.

Dieselben Bedingungen (I, II oder III) gelten auch für den bimolekularen Reaktionsablauf, der auftritt, wenn das Verseifungsmittel nicht in großem Überschuß ist.[1] Sie gelten daher auch für die Kremann'schen Versuche über die Verseifung des Triacetins durch Alkali in wässeriger Lösung.

Für die Verseifung in saurer Lösung ist eine Entscheidung zwischen diesen drei Bedingungen möglich. In diesem Fall ist nämlich nachgewiesen, daß bei Überschuß des Verseifungsmittels nicht bloß die Verseifung des Triglycerids, sondern auch die des Diglycerids monomolekular verläuft und daß die monomolekular gerechneten Verseifungskonstanten des Tri-, Di- und Monoglycerids gleich sind.

Diese Beobachtungen führen unter Zuziehung von Annahmen über die Beschaffenheit der verwendeten Präparate und über die möglichen Zahlenwerte der Geschwindigkeitskoeffizienten, die durch bekannte Analogien gerechtfertigt sind, mit großer Wahrscheinlichkeit zu dem Schlusse, daß nur die Bedingung (I) den Tatsachen entspricht.[2]

---

[1] Der Beweis hiefür findet sich in § 7 des Anhanges. Für den etwas abweichenden Fall von n aufeinanderfolgenden Reaktionsstufen mit dem Konstantenverhältnisse $n : n-1 : \ldots : 1$ ist der Nachweis bereits in ähnlicher Weise durch Abel geführt worden (Zeitschrift für physik. Chemie, *56*, 561 [1906]).

[2] Siehe Anhang, § 5 und 6.

Was die Verseifung durch Alkalien betrifft, so ist bisher der monomolekulare Ablauf bei viel Verseifungsmittel oder der bimolekulare bei Fehlen eines großen Überschusses nur für die Triglyceride, aber nicht für die Diglyceride nachgewiesen und auch die Verseifungskonstante der zugehörigen Monoglyceride ist unbekannt. Es läßt sich also kein ähnlicher Schluß ziehen, wie für die Verseifung in saurer Lösung. Demgemäß sind für die alkalische Verseifung die Bedingungen (I), (II) und (III) vorläufig gleich möglich. Die Annahme der Bedingung (I) auch für die alkalische Verseifung, die ich derzeit bevorzuge, kann gegenwärtig nur durch die Hypothese einer Analogie zwischen der Verseifung durch Wasser und durch Hydroxylionen gerechtfertigt werden.[1]

Die Frage, welche Werte der einzelnen Geschwindigkeitskoeffizienten auf Grund der Bedingung (I) am wahrscheinlichsten sind, kann etwa in folgender Weise beantwortet werden. Bedingung (I) erfordert zunächst die Gleichheit von k_{10} und k_{20}, d. h. die Verseifung der beiden Monoglyceride muß gleich rasch vor sich gehen; es macht also keinen Unterschied, ob ein primäres oder ein sekundäres Hydroxyl des Glycerins verestert ist. Die Annahme der Unabhängigkeit der Verseifungsgeschwindigkeit von der Stellung der zu verseifenden Gruppe in Verbindung mit dem Geitel'schen Gedanken von der Proportionalität der Geschwindigkeitskonstanten mit der Zahl der verseifbaren Gruppen und mit der Annahme, daß die Verseifbarkeit einer Gruppe unabhängig davon ist, ob die anderen Gruppen verestert sind oder nicht, führt zu ganz bestimmten Werten für die übrigen Konstanten, k_1 und k_{11} entsprechen Reaktionen, bei denen zwei Gruppen der Molekel verseifbar sind, alle übrigen Konstanten Reaktionen, bei denen nur eine verseifbare Gruppe in Betracht kommt. Es wird also

$$k_1 = k_{11} = 2K, \quad k_2 = k_{21} = k_{22} = k_{10} = k_{20} = K,$$

welche Werte die Bedingung (I) befriedigen. Zur Charakterisierung des Reaktionsverlaufes bei diesen Konstantenwerten sind in der folgenden Tabelle die Konzentrationen der vorhandenen Stoffe bei der Triglyceridverseifung in Bruchteilen der Anfangskonzentration des Triglycerids zu verschiedenen Zeiten angeführt. Die mit einem Stern (*) bezeichneten Werte sind die während der Verseifung auftretenden Maximalwerte. Das Verhältnis der Konzentrationen von D_1 und D_2 bleibt dauernd 2 : 1, das der Konzentrationen von M_1 und M_2 5 : 1.

---

[1] Ob die Bedingungen (II) und (III) auf Grund der Gesetzmäßigkeiten der Verseifungskonstanten ausgeschlossen werden können, habe ich nicht untersucht.

	Zeit				
	0·1	0·4052	0·7	1·098	2
	K	K	K	K	K
Triglycerid.....	0·739	0·297	0·123	0·037	0·002
Diglycerid D_1.....	0·159	0·296*	0·248	0·148	0·032
» D_2.....	0·080	0·148*	0·124	0·074	0·016
Monoglycerid M_1..	0·016	0·185	0·315	0·370*	0·253
» M_2..	0·003	0·037	0·063	0·074*	0·051
Glycerin.....	0·003	0·037	0·127	0·297	0·646

Gegen die Zulässigkeit der Annahme, daß die Verseifung der Glyceride stufenweise erfolgt und der Reaktionsablauf scheinbar monomolekular ist, weil die Geschwindigkeitskoeffizienten in dem unter (I) angegebenem Verhältnisse stehen, lassen sich zwei Bedenken geltend machen.

Das eine ist das, daß die durch die Bedingung

$$k_{10} = k_{20} = K$$

geforderte völlige Unabhängigkeit der Verseifbarkeit von der primären oder sekundären Stellung der verseifbaren Gruppen unwahrscheinlich ist. Daß kleine Abweichungen von den Bedingungen (I) keine erheblichen Abweichungen vom monomolekularen Reaktionsablauf ergeben werden, ist ohneweiters klar.[1] Aber nach den Versuchen von Menschutkin[2] muß man beträchtliche Unterschiede zwischen den Verseifungsgeschwindigkeiten primärer und sekundärer Gruppen für möglich halten. Dieses Bedenken behebt sich aber dadurch, daß die monomolekular gerechnete Konstante der Gesamtreaktion selbst gegen beträchtliche Abweichungen der einzelnen k-Werte von den nach (I) geforderten recht unempfindlich ist.[3]

---

[1] Dies haben schon Geitel (Journal für prakt. Chemie, Neue Folge, *57*, 126 [1898]) und Abel (Zeitschrift für Elektrochemie, *12*, 681 [1906]) hervorgehoben.

[2] Siehe Anhang, § 1.

[3] Hierauf deuten schon die unter Annahme von bloß drei Reaktionen geführten Rechnungen von J. Meyer hin. Bei Meyer weicht die Konstante der dritten Stufe um 25% vom Geitel'schen Verhältnisse 3 : 2 : 1 ab; trotzdem zeigt die monomolekulare Konstante nur einen mäßigen Gang.

Hievon überzeugt man sich am einfachsten durch das Rechnen von Zahlenbeispielen. Ich führe zwei an.

Erste Annahme: Die Konstanten der Verseifung einer primären und einer sekundären Gruppe verhalten sich wie 5 : 4; die Verseifbarkeit einer Gruppe ist unabhängig davon, ob die anderen Gruppen verestert sind oder nicht. Dem entspricht

$$k_1 = k_{11} = 2, \quad k_{10} = k_{21} = 1, \quad k_2 = k_{22} = k_{20} = 0{\cdot}8.$$

Mit diesen Werten erhält man für die Triglyceridverseifung:

	Zeit				
	0	0·1	0·5	1	10
Umsatz in Prozenten der verseifbaren Gruppen.	0	8·9	41·0	61·5	99·99
K	0·933	0·940	0·957	0·965	0·908

Zwischen den Umsätzen 8·9 und 61·5% ändert sich die monomolekulare Konstante nur um $2^1/_2$%, und zwar steigt sie an. Ein Gang in diesem Sinn ist in der Tat von J. Meyer beobachtet worden.

Zweite Annahme: Einfluß der Stellung der verseifbaren Gruppen wie früher. Jede benachbarte veresterte Gruppe setzt infolge sterischer Hinderung den Konstantenwert auf 0·9 des Normalen herab. Dem entsprechen

$$k_1 = 1{\cdot}8, \quad k_2 = 0{\cdot}648, \quad k_{11} = 2, \quad k_{21} = 0{\cdot}9, \quad k_{22} = 0{\cdot}72, \quad k_{10} = 1,$$
$$k_{20} = 0{\cdot}8.$$

Hiemit berechnen sich bei der Triglyceridverseifung:

	Zeit					
	0	0·1	0·5	1	5	10
Umsatz in Prozenten ..	0	6·8	35	58·7	99·1	99·99
K	0·815	0·835	0·891	0·926	0·952	0·910

Die monomolekulare Konstante steigt nunmehr stärker; die äußersten Werte unterscheiden sich um ungefähr $\frac{1}{7}$. Die von Meyer beobachteten Änderungen sind zum Teil noch größer.

Das zweite Bedenken ergibt sich aus der Meinung, daß das theoretisch erforderliche Konstantenverhältnis unter allen Umständen das Auftreten beträchtlicher Mengen von Mono- und Diglyceriden bei der Verseifung der Triglyceride erfordere, während ihr Auftreten bisher nicht sicher nachgewiesen werden

konnte. Auch dieses Bedenken ist hinfällig. Bei der Verseifung in homogener wässeriger Lösung, wo allerdings beträchtliche Mengen von niederen Glyceriden auftreten müssen,[1] ist überhaupt noch nicht gründlich nach ihnen gesucht worden.[2] Es ist möglich, daß der Nachweis auf erhebliche experimentelle Schwierigkeiten stoßen wird. Aber jedenfalls ist nicht bewiesen, daß niedere Glyceride nicht auftreten.

Wohl aber kann als nachgewiesen gelten, daß bei der Verseifung der sehr schwer löslichen Triglyceride kohlenstoffreicherer Säuren im inhomogenen Systeme keine merklichen Mengen von Mono- und Diglyceriden auftreten.

Balbiano[3] hat durch die Eigenschaften und durch Analysen nachgewiesen, daß bei der Verseifung des Tribenzoins durch Natronlauge das ungelöst Bleibende so gut wie reines Tribenzoin ist. Fanto[4] hat für Olivenöl, Rindstalg und Tristearin gezeigt, daß das unverseift Bleibende sich in Verseifungszahl und Glyceringehalt nicht vom ursprünglichen Öl unterscheidet, ferner, daß das gebildete Glycerin der abgespalteten Fettsäure äquivalent ist, was beim Auftreten von niederen Glyceriden nicht der Fall sein könnte. Die entgegenstehenden Befunde von Lewkowitsch[5] sind, wie Balbiano und Marcusson[6] hervorheben, auf Störungen durch Nebenreaktionen zurückzuführen. Marcusson hat dies insbesondere durch den Nachweis gezeigt, daß die von Lewkowitsch beobachtete und als Beweis für das Vorhandensein niederer Glyceride aufgefaßte Zunahme der Acetylierbarkeit im Unverseiften bei den abgespaltenen Fettsäuren in noch höherem Maße eintritt.[7]

Daß Mono- und Diglyceride bei der Verseifung fast unlöslicher Triglyceride im heterogenen System nicht nachweisbar

---

[1] Siehe Abel, a. a. O., p. 241, und die in diesem Abschnitte gegebene Tabelle über die Mengen der einzelnen Glyceride während der Verseifung.

[2] Daß Stritar und Fanto bei der Verseifung in alkoholischer Lösung das Auftreten niederer Glyceride nachweisen konnten, ist schon im Abschnitt I erwähnt worden.

[3] Berichte der Deutschen chem. Ges., *36*, 1571 (1903).

[4] Monatshefte für Chemie, *25*, 924 (1904).

[5] Berichte der Deutschen chem. Ges., *33*, 89 (1900).

[6] Berichte der Deutschen chem. Ges., *39*, 3466 (1906).

[7] Die Erwiderung von Lewkowitsch (Berichte der Deutschen chem. Ges., *39*, 4095 [1906]) geht auf dieses wichtige Argument nicht ein und scheint mir auch sonst nicht geeignet, die Arbeiten der anderen genannten Forscher zu entkräften. Vergl. auch Stritar und Fanto, Monatshefte für Chemie, *28*, 387 (1907).

sind, spricht nicht gegen den stufenweisen Reaktionsverlauf. Stellt man die Theorie dieser Verseifung unter Berücksichtigung aller in Betracht kommenden Umstände auf,[1] was bisher nicht geschehen ist, so kommt man vielmehr zu dem Ergebnisse, daß bei guter Durchmischung Mono- und Diglyceride in dem ungelösten Anteil überhaupt nicht enthalten sein können und daß bei in Wasser praktisch unlöslichen Triglyceriden auch in der Lösung keine nachweisbaren Mengen der niederen Glyceride auftreten können. Zugleich ergibt die Theorie, daß die Verseifung im heterogenen System nicht proportional der Zeit fortschreitet, was schon von Geitel[2] als Ergebnis der Erfahrung bezeichnet wird und auch aus den von Klimont[3] für die Verseifung durch Wasser ermittelten Zahlen hervorgeht.[4]

Somit sind die Bedenken widerlegt, die gegen die Annahme einer stufenweisen Verseifung geltend gemacht wurden. Vielmehr hat sich gezeigt, daß die Theorie der stufenweisen Verseifung mit endlichen Geschwindigkeitskoeffizienten sämtlicher möglichen Reaktionsstufen die Beobachtungen einheitlich und (sowohl in sich als hinsichtlich der aus anderweitigen Untersuchungen zu vermutenden Gesetzmäßigkeiten) widerspruchsfrei darstellt.

V. Zusammenfassung.

Die bisher geltend gemachten Gründe für den stufenweisen Ablauf der Verseifung der Glycerinester mit endlichen Werten der Geschwindigkeitskoeffizienten der drei Reaktionsstufen sind durch Gründe ergänzt worden, die sich aus der Betrachtung der Gesetzmäßigkeiten der Verseifungskonstanten sonstiger Ester ergeben. Gründe dieser Art nötigen auch, sich nicht auf die Annahme dreier Reaktionen bei der stufenweisen Verseifung

---

[1] Siehe Anhang, § 8.

[2] Journal für prakt. Chemie, Neue Folge, *57*, 127 (1898).

[3] Siehe Ulzer-Klimont, Chemie der Fette, p. 262.

[4] Bei Verseifungen mit größeren Geschwindigkeitskonstanten (also insbesondere bei der Verseifung durch Alkalien) ist allerdings Proportionalität der verseiften Fettmenge mit der Zeit zu erwarten. Hievon abweichende Beobachtungen sind mir nicht bekannt.

der Triglyceride zu beschränken, sondern sämtliche sieben denkbaren Reaktionen zu berücksichtigen.

Es werden die Bedingungen angegeben, unter denen die Geschwindigkeitskoeffizienten gleichartiger Reaktionen mit Stoffen, die sich durch die Zahl der reaktionsfähigen Gruppen unterscheiden, der Zahl dieser Gruppen proportional sind.

Die Theorie der stufenweisen Verseifung der Glycerinester wird unter Berücksichtigung des Auftretens isomerer Mono- und Diglyceride entwickelt. Hiedurch werden neue Bedingungen aufgedeckt, bei denen ein bimolekularer (oder bei großem Überschuß des Verseifungsmittels monomolekularer) Gesamtablauf der Reaktion auftreten kann und die Grundlage für die theoretische Behandlung der tatsächlich auftretenden Abweichungen vom bi- (beziehungsweise mono-) molekularen Reaktionsablauf geschaffen.

Das Schlußergebnis ist:

Die Verseifung der Glycerinester erfolgt stufenweise unter Bildung aller möglichen Isomeren. Wenn der durch die abgespaltene Säuremenge gemessene Gesamtverlauf der Reaktion sowohl beim Triglycerid als bei den Diglyceriden ungefähr dem Gesetze der monomolekularen Reaktionen gehorcht und wenn die monomolekularen Konstanten der Verseifung der Mono-, Di- und Triglyceride ungefähr gleich sind, so müssen die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Reaktionen in einer wenn auch nur recht rohen Annäherung folgende Beziehungen aufweisen:

1. Die Verseifungskonstanten der beiden Monoglyceride müssen gleich sein.

2. Die Verseifungskonstante des symmetrischen Diglycerids muß doppelt so groß sein als die der Monoglyceride und gleich der Summe der beiden Verseifungskonstanten des unsymmetrischen Diglycerids.

3. Die Summe der beiden Verseifungskonstanten des Triglycerids muß dreimal so groß sein als die Verseifungskonstante eines Monoglycerids.

Dieser Fall liegt bei der Verseifung in saurer Lösung vor, während für die alkalische Verseifung ein diesbezüglicher Nachweis derzeit nicht erbracht ist.

Wenn zwar die Triglyceridverseifung, aber nicht die der Diglyceride annähernd monomolekular verläuft, so müssen die einzelnen Verseifungskonstanten annähernd in den durch die Bedingungen (II) oder (III) des Abschnittes IV gegebenen Beziehungen stehen.

Das Fehlen nachweisbarer Mengen von Mono- oder Diglyceriden bei der Verseifung unlöslicher Triglyceride im heterogenen System durch wässerige Lösungen ist auch bei stufenweiser Verseifung zu erwarten und daher kein Beweis gegen diesen Reaktionsmechanismus.

VI. Anhang.

§ 1. Abhängigkeit der Verseifungskonstanten von der Natur des Alkyls.

Da im vorstehenden mehrfach auf die diesbezüglich vorliegenden Beobachtungen Bezug genommen wurde, erscheint es zweckmäßig, diese kurz zusammenzustellen.

Die Versuche von Reicher[1] und de Hemptinne[2] haben zunächst klargelegt, daß der Einfluß des Alkyls auf die Verseifungskonstanten ein wesentlich verschiedener ist, je nachdem die Verseifung durch Wasser oder durch Alkali erfolgt.

Für die Verseifung in **alkalischer** Lösung haben die Versuche Reicher's gezeigt, daß die Verseifungskonstante der Essigsäureester in wässeriger Lösung vom Methyl zum Äthyl stark, von da zum Propyl und *i*-Butyl langsamer abnimmt, derart, daß die Konstante des *i*-Butylesters nicht ganz halb so groß ist als die des Methylesters; der *i*-Amylester ergibt eine etwas höhere Konstante als der *i*-Butylester. Ähnliche, nur bezüglich des *i*-Amyls abweichende Ergebnisse erhielt van Dijken.[3]

Bei Versuchen mit Estern anderer Säuren oder in anderen Lösungsmitteln kommen aber andere Verhältnisse zum Vorschein. So ist die Verseifungskonstante des Mandelsäurepropylesters in

---

[1] Liebig's Annalen, *228*, 277 (1885).

[2] Zeitschrift für physik. Chemie, *13*, 561 (1894).

[3] Rec. trav. chim., *14*, 106 (1895).

wässeriger Lösung nur ein Drittel von der des Methylesters.[1] In alkoholischer Lösung werden die Konstanten für Methyl- und Äthylester fast gleich.[2] Für die Abhängigkeit des Einflusses des Alkyls von der Natur der Säure sind besonders bezeichnend die Versuche von Hjelt.[3] Er fand, daß die Verseifungsgeschwindigkeiten der Methyl- und Äthylester der Malonsäure fast gleich sind; dagegen ist bei der Dimethylbernsteinsäure die Konstante des Äthylesters nicht ganz zwei Drittel von der des Methylesters. Man sieht, daß bei dieser Sachlage und bei dem geringen Versuchsmateriale[4] über den Einfluß des Alkyls auf die Verseifungskonstanten sehr wenig ausgesagt werden kann. Immerhin scheinen die Konstanten unter sonst gleichen Umständen für verschiedene Alkyle von gleicher Größenordnung zu sein; dies kann insbesondere aus der bei präparativen Arbeiten gewonnenen Erfahrung geschlossen werden, daß besonders schwer verseifbare Ester diese Eigenschaft bisher immer ihrem Säurerest, nicht aber ihrem Alkyl verdankt haben.

Für die Verseifung in **saurer** Lösung, die eine Verseifung durch Wasser ist, hat de Hemptinne gefunden, daß die Methyl-, Äthyl- und Propylester nahezu dieselbe Verseifungsgeschwindigkeit geben; das wurde sowohl an den Acetaten als an den Propionaten und Butyraten beobachtet.

Das gleiche hat dann Löwenherz[5] für die Trichloracetate des Methyls und Äthyls gezeigt. Die Konstante des Phenylacetats ist nach ihm zwar erheblich kleiner, aber immerhin noch drei Fünftel von der des Methylacetats. Van Dijken[6] hat die Konstante des Propylacetats (abweichend von de Hemptinne) nur ungefähr zu drei Vierteln von der des Methylacetats gefunden, die des *i*-Amylacetats nur halb so groß als die des Methylacetats. Es ist somit zweifelhaft, ob der Einfluß des

---

[1] Findlay und Turner, Chem. Zentr., 1905, I, 1465.

[2] Gennari, Zeitschrift für physik. Chemie, *19*, 436 (1896); Kremann, Monatshefte für Chemie, *26*, 290 (1905).

[3] Beiblätter zu den Ann. der Physik, *24*, 948 (1900).

[4] Vergl. für den Einfluß des Alkyls noch Bischoff und v. Hedenström, Berichte der Deutschen chem. Ges., *35*, 3433, 4096 (1902); Mc. Kenzie und Thompson, Chem. Zentr., 1907, II, 238.

[5] Zeitschrift für physik. Chemie, *15*, 389 (1894).

[6] Rec. trav. chim., *14*, 106 (1895).

Alkyls auf die Verseifungskonstanten durch Wasser wirklich so klein ist, wie es, gestützt auf die Arbeit von de Hemptinne, gewöhnlich angenommen wird. Daß auch bei der Verseifung durch Wasser der Einfluß des Alkyls von der Natur der Säure und des Lösungsmittels abhängen kann, geht aus einer Arbeit von Prätorius[1] hervor, derzufolge die Konstanten der Verseifung von Benzolsulfosäureestern durch Wasser in alkoholischer Lösung für den Äthylester weniger als halb so groß sind als für den Methylester.

Mit Rücksicht auf die geringe Anzahl der gemessenen Konstanten der Wasserverseifung schien es mir nicht unangebracht, auch die Versuche von Menschutkin[2] heranzuziehen. Da aus der angegebenen Anfangsgeschwindigkeit die Geschwindigkeitskonstante der Veresterung, aus dem Grenzwerte die Gleichgewichtskonstante berechnet werden kann, ist auch die Konstante der Verseifung durch Wasser berechenbar. Die Berechnung der Veresterungskonstanten geschah nach der von Guldberg und Waage[3] angegebenen Formel. Die Versuche beziehen sich auf Acetate bei ungefähr 154°. Setzt man die Konzentration der Säure und des Alkohols in dem ursprünglichen Gemisch äquivalenter Mengen je gleich Eins und die übrigen Konzentrationen proportional der jeweiligen Molenzahl, so bekommt man für die Stunde als Zeiteinheit:

Ester des	Anfangsgeschwindigkeit	Grenzwert	Veresterungskonstante	Verseifungskonstante
Methyl—Alkohol ...	55·59	69·59	2·91	0·55
Äthyl— » ...	46·81	66·57	0·95	0·24
n-Propyl— » ...	46·50	66·85	0·93	0·23
n-Butyl— » ...	46·85	67·30	0·94	0·22
n-Oktyl— » ...	46·57	72·34	0·91	0·13
i-Butyl— » ...	44·92	67·38	0·86	0·20
i-Propyl— » ...	26·53	60·52	0·37	0·16
Diäthylcarbinol	16·93	58·66	0·21	0·10

[1] Monatshefte für Chemie, *28*, 771 (1907).

[2] Liebig's Ann., *195*, 334 (1879); Ann. chim. phys. [V], *20*, 320 (1880).

[3] Siehe Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie, 2. Aufl., II², 257. An dieser Stelle ist in dem Ausdruck für k_3 im Nenner vor dem Logarithmus der Faktor $1-\alpha$ hinzuzufügen.

wässeriger Lösung nur ein Drittel von der des Methylesters.[1] In alkoholischer Lösung werden die Konstanten für Methyl- und Äthylester fast gleich.[2] Für die Abhängigkeit des Einflusses des Alkyls von der Natur der Säure sind besonders bezeichnend die Versuche von Hjelt.[3] Er fand, daß die Verseifungsgeschwindigkeiten der Methyl- und Äthylester der Malonsäure fast gleich sind; dagegen ist bei der Dimethylbernsteinsäure die Konstante des Äthylesters nicht ganz zwei Drittel von der des Methylesters. Man sieht, daß bei dieser Sachlage und bei dem geringen Versuchsmateriale[4] über den Einfluß des Alkyls auf die Verseifungskonstanten sehr wenig ausgesagt werden kann. Immerhin scheinen die Konstanten unter sonst gleichen Umständen für verschiedene Alkyle von gleicher Größenordnung zu sein; dies kann insbesondere aus der bei präparativen Arbeiten gewonnenen Erfahrung geschlossen werden, daß besonders schwer verseifbare Ester diese Eigenschaft bisher immer ihrem Säurerest, nicht aber ihrem Alkyl verdankt haben.

Für die Verseifung in **saurer** Lösung, die eine Verseifung durch Wasser ist, hat de Hemptinne gefunden, daß die Methyl-, Äthyl- und Propylester nahezu dieselbe Verseifungsgeschwindigkeit geben; das wurde sowohl an den Acetaten als an den Propionaten und Butyraten beobachtet.

Das gleiche hat dann Löwenherz[5] für die Trichloracetate des Methyls und Äthyls gezeigt. Die Konstante des Phenylacetats ist nach ihm zwar erheblich kleiner, aber immerhin noch drei Fünftel von der des Methylacetats. Van Dijken[6] hat die Konstante des Propylacetats (abweichend von de Hemptinne) nur ungefähr zu drei Vierteln von der des Methylacetats gefunden, die des *i*-Amylacetats nur halb so groß als die des Methylacetats. Es ist somit zweifelhaft, ob der Einfluß des

---

[1] Findlay und Turner, Chem. Zentr., 1905, I, 1465.

[2] Gennari, Zeitschrift für physik. Chemie, *19*, 436 (1896); Kremann, Monatshefte für Chemie, *26*, 290 (1905).

[3] Beiblätter zu den Ann. der Physik, *24*, 948 (1900).

[4] Vergl. für den Einfluß des Alkyls noch Bischoff und v. Hedenström, Berichte der Deutschen chem. Ges., *35*, 3433, 4096 (1902); Mc. Kenzie und Thompson, Chem. Zentr., 1907, II, 238.

[5] Zeitschrift für physik. Chemie, *15*, 389 (1894).

[6] Rec. trav. chim., *14*, 106 (1895).

Alkyls auf die Verseifungskonstanten durch Wasser wirklich so klein ist, wie es, gestützt auf die Arbeit von de Hemptinne, gewöhnlich angenommen wird. Daß auch bei der Verseifung durch Wasser der Einfluß des Alkyls von der Natur der Säure und des Lösungsmittels abhängen kann, geht aus einer Arbeit von Prätorius[1] hervor, derzufolge die Konstanten der Verseifung von Benzolsulfosäureestern durch Wasser in alkoholischer Lösung für den Äthylester weniger als halb so groß sind als für den Methylester.

Mit Rücksicht auf die geringe Anzahl der gemessenen Konstanten der Wasserverseifung schien es mir nicht unangebracht, auch die Versuche von Menschutkin[2] heranzuziehen. Da aus der angegebenen Anfangsgeschwindigkeit die Geschwindigkeitskonstante der Veresterung, aus dem Grenzwerte die Gleichgewichtskonstante berechnet werden kann, ist auch die Konstante der Verseifung durch Wasser berechenbar. Die Berechnung der Veresterungskonstanten geschah nach der von Guldberg und Waage[3] angegebenen Formel. Die Versuche beziehen sich auf Acetate bei ungefähr 154°. Setzt man die Konzentration der Säure und des Alkohols in dem ursprünglichen Gemisch äquivalenter Mengen je gleich Eins und die übrigen Konzentrationen proportional der jeweiligen Molenzahl, so bekommt man für die Stunde als Zeiteinheit:

Ester des	Anfangsgeschwindigkeit	Grenzwert	Veresterungskonstante	Verseifungskonstante
Methyl—Alkohol ...	55·59	69·59	2·91	0·55
Äthyl— » ...	46·81	66·57	0·95	0·24
n-Propyl— » ...	46·50	66·85	0·93	0·23
n-Butyl— » ...	46·85	67·30	0·94	0·22
n-Oktyl— » ...	46·57	72·34	0·91	0·13
i-Butyl— » ...	44·92	67·38	0·86	0·20
i-Propyl— » ...	26·53	60·52	0·37	0·16
Diäthylcarbinol	16·93	58·66	0·21	0·10

[1] Monatshefte für Chemie, *28*, 771 (1907).

[2] Liebig's Ann., *195*, 334 (1879); Ann. chim. phys. [V], *20*, 320 (1880).

[3] Siehe Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie, 2. Aufl., II², 257. An dieser Stelle ist in dem Ausdruck für $k\vartheta$ im Nenner vor dem Logarithmus der Faktor $1-\alpha$ hinzuzufügen.

Wenn auch die Berechnung wegen der Möglichkeit katalytischer Beeinflussung durch die freie Säure und die Vergleichbarkeit der Zahlen wegen der Verschiedenheit des Mediums nicht einwandfrei sind, so machen sie es doch wahrscheinlich, daß bei der Verseifung durch Wasser der Einfluß der Natur des Alkohols nicht ganz unerheblich ist und daß insbesondere auch ein Einfluß des Molekelgewichtes sowie ein Unterschied zwischen primären und sekundären Alkoholen auftritt. Aber immerhin bewegt sich die Verschiedenheit der Verseifungskonstanten in recht engen Grenzen. Daß eine Änderung des Alkyls die Größenordnung der Verseifungskonstante durch Wasser nicht ändert, erscheint zweifellos.

§ 2. Integration der Geschwindigkeitsgleichungen bei der homogenen Glyceridverseifung mit großem Überschuß des Verseifungsmittels.

Für die in Betracht kommenden Molekelarten und Geschwindigkeitskoeffizienten werden die im Abschnitte IV angegebenen Zeichen gebraucht, für die Anfangskonzentrationen und für die Konzentrationsabnahmen zur Zeit t die folgenden:

Molekelart	T	D_1	D_2	M_1	M_2
Anfangskonzentration	a	b_1	b_2	c_1	c_2
Konzentrationsabnahme	ξ	η_1	η_2	ζ_1	ζ_2

Die Zeichen für die durch je eine Reaktion zur Zeit t umgewandelten Mengen in der Raumeinheit[1] und die Differentialgleichungen der einzelnen Reaktionen sind:

Reaktion	Umgewandelte Menge	Differentialgleichung
$T+H \rightarrow D_1+J$	z_1	$\frac{dz_1}{dt} = k_1(a-\xi),$
$T+H \rightarrow D_2+J$	z_2	$\frac{dz_2}{dt} = k_2(a-\xi),$
$D_1+H \rightarrow M_1+J$	y_{11}	$\frac{dy_{11}}{dt} = k_{11}(b_1-\eta_1),$

(1)

[1] Vergl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *21*, 693, oder Zeitschrift für physik. Chemie, *35*, 513 (1900), § 3.

$$\left.\begin{array}{lll}
D_2+H \rightarrow M_1+J & y_{21} & \dfrac{dy_{21}}{dt} = k_{21}(b_2-\eta_2), \\
D_2+H \rightarrow M_2+J & y_{22} & \dfrac{dy_{22}}{dt} = k_{22}(b_2-\eta_2), \\
M_1+H \rightarrow G+J & x_1 & \dfrac{dx_1}{dt} = k_{10}(c_1-\zeta_1), \\
M_2+H \rightarrow G+J & x_2 & \dfrac{dx_2}{dt} = k_{20}(c_2-\zeta_2).
\end{array}\right\} \quad (1)$$

Es bestehen die Beziehungen:[1]

$$\xi = z_1+z_2,$$
$$\eta_1 = y_{11}-z_1, \qquad \eta_2 = y_{21}+y_{22}-z_2,$$
$$\zeta_1 = x_1-y_{11}-y_{21}, \quad \zeta_2 = x_2-y_{22}.$$

Hiedurch lassen sich die sieben angegebenen Differentialgleichungen auf folgende fünf zurückzuführen:

$$\left.\begin{array}{l}
\dfrac{d\xi}{dt} + (k_1+k_2)\xi = (k_1+k_2)a, \\
\dfrac{d\eta_1}{dt} - k_1\xi + k_{11}\eta_1 = k_{11}b_1 - k_1 a, \\
\dfrac{d\eta_2}{dt} - k_2\xi + (k_{21}+k_{22})\eta_2 = (k_{21}+k_{22})b_2 - k_2 a, \\
\dfrac{d\zeta_1}{dt} - k_{11}\eta_1 - k_{21}\eta_2 + k_{10}\zeta_1 = k_{10}c_1 - k_{11}b_1 - k_{21}b_2, \\
\dfrac{d\zeta_2}{dt} - k_{22}\eta_2 + k_{20}\zeta_2 = k_{20}c_2 - k_{22}b_2.
\end{array}\right\} \quad (2)$$

Die Integration dieses Systems simultaner Differentialgleichungen ergibt unter Berücksichtigung der Bedingung

$$\xi = \eta_1 = \eta_2 = \zeta_1 = \zeta_2 = 0$$

---

[1] Siehe Wegscheider, ebendort, § 4.

Wenn auch die Berechnung wegen der Möglichkeit katalytischer Beeinflussung durch die freie Säure und die Vergleichbarkeit der Zahlen wegen der Verschiedenheit des Mediums nicht einwandfrei sind, so machen sie es doch wahrscheinlich, daß bei der Verseifung durch Wasser der Einfluß der Natur des Alkohols nicht ganz unerheblich ist und daß insbesondere auch ein Einfluß des Molekelgewichtes sowie ein Unterschied zwischen primären und sekundären Alkoholen auftritt. Aber immerhin bewegt sich die Verschiedenheit der Verseifungskonstanten in recht engen Grenzen. Daß eine Änderung des Alkyls die Größenordnung der Verseifungskonstante durch Wasser nicht ändert, erscheint zweifellos.

§ 2. Integration der Geschwindigkeitsgleichungen bei der homogenen Glyceridverseifung mit großem Überschuß des Verseifungsmittels.

Für die in Betracht kommenden Molekelarten und Geschwindigkeitskoeffizienten werden die im Abschnitte IV angegebenen Zeichen gebraucht, für die Anfangskonzentrationen und für die Konzentrationsabnahmen zur Zeit t die folgenden:

Molekelart	T	D_1	D_2	M_1	M_2
Anfangskonzentration	a	b_1	b_2	c_1	c_2
Konzentrationsabnahme...	ξ	η_1	η_2	ζ_1	ζ_2

Die Zeichen für die durch je eine Reaktion zur Zeit t umgewandelten Mengen in der Raumeinheit[1] und die Differentialgleichungen der einzelnen Reaktionen sind:

Reaktion	Umgewandelte Menge	Differentialgleichung
$T+H \rightarrow D_1+J$	z_1	$\frac{dz_1}{dt} = k_1(a-\xi),$
$T+H \rightarrow D_2+J$	z_2	$\frac{dz_2}{dt} = k_2(a-\xi),$
$D_1+H \rightarrow M_1+J$	y_{11}	$\frac{dy_{11}}{dt} = k_{11}(b_1-\eta_1),$

(1)

[1] Vergl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *21*, 693, oder Zeitschrift für physik. Chemie, *35*, 513 (1900), § 3.

$$\left.\begin{array}{lll}
D_2+H \rightarrow M_1+J & y_{21} & \dfrac{dy_{21}}{dt} = k_{21}(b_2-\eta_{l2}), \\
D_2+H \rightarrow M_2+J & y_{22} & \dfrac{dy_{22}}{dt} = k_{22}(b_2-\eta_{l2}), \\
M_1+H \rightarrow G+J & x_1 & \dfrac{dx_1}{dt} = k_{10}(c_1-\zeta_1), \\
M_2+H \rightarrow G+J & x_2 & \dfrac{dx_2}{dt} = k_{20}(c_2-\zeta_2).
\end{array}\right\} \quad (1)$$

Es bestehen die Beziehungen:[1]

$$\xi = z_1+z_2,$$
$$\eta_{l1} = y_{11}-z_1, \qquad \eta_{l2} = y_{21}+y_{22}-z_2,$$
$$\zeta_1 = x_1-y_{11}-y_{21}, \quad \zeta_2 = x_2-y_{22}.$$

Hiedurch lassen sich die sieben angegebenen Differentialgleichungen auf folgende fünf zurückzuführen:

$$\left.\begin{array}{l}
\dfrac{d\xi}{dt} + (k_1+k_2)\xi = (k_1+k_2)a, \\
\dfrac{d\eta_{l1}}{dt} - k_1\xi + k_{11}\eta_{l1} = k_{11}b_1 - k_1 a, \\
\dfrac{d\eta_{l2}}{dt} - k_2\xi + (k_{21}+k_{22})\eta_{l2} = (k_{21}+k_{22})b_2 - k_2 a, \\
\dfrac{d\zeta_1}{dt} - k_{11}\eta_{l1} - k_{21}\eta_{l2} + k_{10}\zeta_1 = k_{10}c_1 - k_{11}b_1 - k_{21}b_2, \\
\dfrac{d\zeta_2}{dt} - k_{22}\eta_{l2} + k_{20}\zeta_2 = k_{20}c_2 - k_{22}b_2.
\end{array}\right\} \quad (2)$$

Die Integration dieses Systems simultaner Differentialgleichungen ergibt unter Berücksichtigung der Bedingung

$$\xi = \eta_{l1} = \eta_{l2} = \zeta_1 = \zeta_2 = 0$$

[1] Siehe Wegscheider, ebendort, § 4.

für $t = 0$:

$$\left.\begin{aligned}
\xi &= a[1-e^{-(k_1+k_2)t}],\\
\eta_1 &= \frac{k_1 a}{k_{11}-k_1-k_2}[e^{-k_{11}t}-e^{-(k_1+k_2)t}]+b_1[1-e^{-k_{11}t}],\\
\eta_2 &= \frac{k_2 a}{k_{21}+k_{22}-k_1-k_2}[e^{-(k_{21}+k_{22})t}-e^{-(k_1+k_2)t}]+\\
&\qquad +b_2[1-e^{-(k_{21}+k_{22})t}],\\
\zeta_1 &= a\left\{\frac{k_1 k_{11}}{k_{11}-k_1-k_2}\left[\frac{e^{-k_{11}t}-e^{-k_{10}t}}{k_{10}-k_{11}}-\frac{e^{-(k_1+k_2)t}-e^{-k_{10}t}}{k_{10}-k_1-k_2}\right]+\right.\\
&\quad \left.+\frac{k_2 k_{21}}{k_{21}+k_{22}-k_1-k_2}\left[\frac{e^{-(k_{21}+k_{22})t}-e^{-k_{10}t}}{k_{10}-k_{21}-k_{22}}-\frac{e^{-(k_1+k_2)t}-e^{-k_{10}t}}{k_{10}-k_1-k_2}\right]\right\}+\\
&\qquad +\frac{k_{11}b_1}{k_{10}-k_{11}}[e^{-k_{10}t}-e^{-k_{11}t}]+\\
&\qquad +\frac{k_{21}b_2}{k_{10}-k_{21}-k_{22}}[e^{-k_{10}t}-e^{-(k_{21}+k_{22})t}]+c_1[1-e^{-k_{10}t}],\\
\zeta_2 &= \frac{k_2 k_{22} a}{k_{21}+k_{22}-k_1-k_2}\left[\frac{e^{-(k_{21}+k_{22})t}-e^{-k_{20}t}}{k_{20}-k_{21}-k_{22}}-\right.\\
&\quad \left.-\frac{e^{-(k_1+k_2)t}-e^{-k_{20}t}}{k_{20}-k_1-k_2}\right]+\\
&\quad +\frac{k_{22}b_2}{k_{20}-k_{21}-k_{22}}[e^{-k_{20}t}-e^{-(k_{21}+k_{22})t}]+c_2[1-e^{-k_{20}t}].
\end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Bezeichnet man die Konzentrationszunahme des Verseifungsproduktes J zur Zeit t (also z. B. bei Verseifung durch Wasser die in der Volumeinheit gebildete Säuremenge) mit X, so ist nach § 4 der erwähnten Abhandlung

$$X = z_1+z_2+y_{11}+y_{21}+y_{22}+x_1+x_2 = \\ = 3\xi+2\eta_1+2\eta_2+\zeta_1+\zeta_2. \quad (4)$$

Führt man folgende Abkürzungen ein:

$$M = 3+\frac{2k_1}{k_{11}-k_1-k_2}+\frac{2k_2}{k_{21}+k_{22}-k_1-k_2}+$$

$$+\frac{k_1 k_{11}}{(k_{11}-k_1-k_2)(k_{10}-k_1-k_2)}+\frac{k_2 k_{21}}{(k_{21}+k_{22}-k_1-k_2)(k_{10}-k_1-k_2)}+$$

$$+\frac{k_2 k_{22}}{(k_{21}+k_{22}-k_1-k_2)(k_{20}-k_1-k_2)},$$

$$N=\frac{1}{k_{10}-k_1-k_2}\left[\frac{k_1 k_{11}}{k_{10}-k_{11}}+\frac{k_2 k_{21}}{k_{10}-k_{21}-k_{22}}\right],$$

$$O=\frac{k_1}{k_{11}-k_1-k_2}\left[2+\frac{k_{11}}{k_{10}-k_{11}}\right],$$

$$P=\frac{k_2 k_{22}}{(k_{20}-k_{21}-k_{22})(k_{20}-k_1-k_2)},$$

$$Q=\frac{k_2}{k_{21}+k_{22}-k_1-k_2}\left[2+\frac{k_{21}}{k_{10}-k_{21}-k_{22}}+\frac{k_{22}}{k_{20}-k_{21}-k_{22}}\right],$$

$$S=2+\frac{k_{21}}{k_{10}-k_{21}-k_{22}}+\frac{k_{22}}{k_{20}-k_{21}-k_{22}},$$

so wird:

$$X=a[3-Me^{-(k_1+k_2)t}-Ne^{-k_{10}t}+Oe^{-k_{11}t}-Pe^{-k_{20}t}+Qe^{-(k_{21}+k_{22})t}]+$$

$$+b_1\left[2+\frac{k_{11}}{k_{10}-k_{11}}e^{-k_{10}t}-\left(2+\frac{k_{11}}{k_{10}-k_{11}}\right)e^{-k_{11}t}\right]+$$

$$+b_2\left[2+\frac{k_{21}}{k_{10}-k_{21}-k_{22}}e^{-k_{10}t}+\frac{k_{22}}{k_{20}-k_{21}-k_{22}}e^{-k_{20}t}-\right.$$

$$\left.-Se^{-(k_{21}+k_{22})t}\right]+$$

$$+c_1[1-e^{-k_{10}t}]+c_2[1-e^{-k_{20}t}]. \qquad (5)$$

§ 3. Allgemeine Bedingung für den monomolekularen Ablauf der Verseifung von Glycerinestern in homogener Lösung bei großem Überschuß des Verseifungsmittels.

Soll der durch die Abspaltung der Säurereste gemessene Fortschritt der Verseifung monomolekular verlaufen, so muß $\frac{dX}{dt}$ proportional sein der Konzentration der jeweils noch unabgespaltenen Säurereste.

Die Anfangskonzentration der Säurereste ist:

$$3a+2b_1+2b_2+c_1+c_2.$$

Die Konzentration der jeweils unabgespaltenen Säurereste ist um X kleiner. Daher ist die monomolekulare Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{dX}{dt} = K(3a+2b_1+2b_2+c_1+c_2-X), \tag{6}$$

wo K die Konstante der monomolekular berechneten Reaktion ist.

Bringt man $\frac{dX}{dt}$ negativ auf die rechte Seite und setzt X und $\frac{dX}{dt}$ als Funktion der Zeit ein, so erhält man:

$$\begin{aligned}
0 = {} & a[M(K-k_1-k_2)e^{-(k_1+k_2)t}+N(K-k_{10})e^{-k_{10}t}-O(K-k_{11})e^{-k_{11}t}+ \\
& +P(K-k_{20})e^{-k_{20}t}-Q(K-k_{21}-k_{22})e^{-(k_{21}+k_{22})t}]+ \\
& +b_1\left[-\frac{k_{11}}{k_{10}-k_{11}}(K-k_{10})e^{-k_{10}t}+\frac{2k_{10}-k_{11}}{k_{10}-k_{11}}(K-k_{11})e^{-k_{11}t}\right]+ \\
& +b_2\left[-\frac{k_{21}}{k_{10}-k_{21}-k_{22}}(K-k_{10})e^{-k_{10}t}-\right. \\
& \quad -\frac{k_{22}}{k_{20}-k_{21}-k_{22}}(K-k_{20})e^{-k_{20}t}+ \\
& \quad \left.+S(K-k_{21}-k_{22})e^{-(k_{21}+k_{22})t}\right]+ \\
& +c_1[K-k_{10}]e^{-k_{10}t}+c_2[K-k_{20}]e^{-k_{20}t}.
\end{aligned} \tag{7}$$

Soll der Gesamtverlauf der Reaktion monomolekular sein, so muß die vorstehende Bedingung für jedes beliebige t erfüllt sein. Dazu ist erforderlich, daß in der nach den Exponentiellen geordneten Gleichung die Faktoren der einzelnen Exponentiellen Null werden. Diese allgemeinste Bedingung enthält offenbar Lösungen, die von den Anfangskonzentrationen abhängen und ist ohne Interesse. Wohl aber kann Gleichung (7) dazu dienen, um die Bedingungen für den monomolekularen Ablauf bei den für diese Darlegungen wichtigen Sonderfällen zu ermitteln.

Eine für den monomolekularen Reaktionsablauf notwendige, aber im allgemeinen nicht hinreichende Bedingung kann einfacher folgendermaßen erhalten werden. Da die Gleichung (6) bei monomolekularem Ablauf allgemein gelten muß, muß sie auch für $t = 0$ gelten. Dann ist $X = 0$. $\frac{dX}{dt}$ ergibt sich für diesen besonderen Fall am einfachsten, wenn man es nach Gleichung (4) durch die Differentialquotienten von z_1, z_2 u. s. w. ausdrückt. Die Werte der letzteren für $t = 0$ ergeben sich aus den Gleichungen (1), indem man

$$\xi = \eta_1 = \eta_2 = \zeta_1 = \zeta_2 = 0$$

setzt. Man erhält so

$$a(3K - k_1 - k_2) + b_1(2K - k_{11}) + b_2(2K - k_{21} - k_{22}) + \\ + c_1(K - k_{10}) + c_2(K - k_{20}) = 0. \quad (8)$$

Soll der Reaktionsablauf für beliebige Werte der Anfangskonzentrationen monomolekular werden, so müssen die Koeffizienten der Anfangskonzentrationen einzeln gleich Null werden. Man erhält also als Bedingung für diesen Sonderfall

$$k_1 + k_2 = 3K, \quad k_{11} = k_{21} + k_{22} = 2K, \quad k_{10} = k_{20} = K. \quad (9)$$

Letztere Bedingungen sind nicht bloß notwendige, sondern auch hinreichende; denn sie befriedigen auch, wie leicht ersichtlich,[1] die Gleichung (7) für jeden Wert von t. Man kann also sagen:

Wenn die Gleichungen (9) erfüllt sind, und nur in diesem Falle zeigt ein Gemisch von Tri-, Di- und Monoglycerid in ganz beliebigen Mengenverhältnissen einen monomolekularen Verlauf der durch die abgespaltenen Säuren gemessenen Verseifung bei großem Überschusse des Verseifungsmittels.

[1] M, O, Q und S werden Null.

§ 4. Monomolekularer Ablauf der Triglyceridverseifung mit überschüssigem Verseifungsmittel in homogener Lösung.

Bei der Verseifung eines reinen Triglycerids sind die Anfangskonzentrationen der Di- und Monoglyceride Null ($b_1 = b_2 = c_1 = c_2 = 0$) Dann gibt Gleichung (8) die notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung $k_1 + k_2 = 3K$.

In Gleichung (7) bleibt nur das erste, a enthaltende Glied stehen. Damit die Gleichung für beliebige t befriedigt wird, muß sein:

$$M(K-k_1-k_2) = N(K-k_{10}) = O(K-k_{11}) = \\ = P(K-k_{20}) = Q(K-k_{21}-k_{22}) = 0. \qquad (10)$$

Die erste dieser fünf Bedingungen kann nur durch $M = 0$ befriedigt werden, da $K-k_1-k_2 = -2K$ sein muß. In den übrigen vier Bedingungen kann dagegen der eine oder der andere Faktor Null werden. Diese Bedingungen gaben 16 mögliche Kombinationen. Die Durchprüfung dieser Kombinationen hat auf drei verschiedene Fälle geführt, in denen der monomolekulare Reaktionsablauf eintritt. Sie sind bereits im IV. Abschnitt als Fall I, II und III angeführt.

Fall I ist bereits im Anhang, § 3, unter der allgemeineren Voraussetzung eines Gemisches von Mono-, Di- und Triglycerid in beliebigen Mengenverhältnissen abgeleitet worden. Bei der hier angegebenen Rechenweise stößt man auf ihn, wenn man

$$K = k_{10} = k_{20} \quad \text{und} \quad M = O = Q = 0$$

setzt.

Fall II ergibt sich aus

$$K = k_{11} = k_{20} \quad \text{und} \quad M = N = Q = 0,$$

Fall III aus

$$K = k_{20} \quad \text{und} \quad M = N = O = Q = 0.$$

Daneben erhält man noch andere Lösungen, die aber in einer der drei genannten enthalten sind.

Die anderen Kombinationen geben entweder Fälle, die in den drei angeführten enthalten sind, oder sie führen auf Bedingungen, die überhaupt nicht gleichzeitig (wenigstens nicht mit reellen positiven k-Werten einschließlich der Null) erfüllt werden können. Zu beachten ist insbesondere, daß bisweilen in den Bedingungen (10) der eine Faktor ∞ wird, wenn man den

anderen Null setzt. In diesem Fall ist natürlich eine besondere Untersuchung nötig, ob eine brauchbare Lösung vorliegt.

Als Beispiel sei zunächst die Durchprüfung der Kombination

$$K = k_{11} = k_{20}, \qquad M = N = Q = 0$$

dargelegt. Mit Rücksicht auf $K = k_{11}$ und $3K = k_1 + k_2$ erfordert $N = 0$:

$$k_2 = -\frac{3K^2(k_{10} - k_{21} - k_{22})}{k_{10}k_{21} - Kk_{10} + Kk_{22}}.$$

$Q = 0$ kann auf zwei Arten befriedigt werden. Setzt man die Klammer von Q gleich Null, so folgt

$$k_{10} = \frac{K(k_{21} + 2k_{22}) - (k_{21} + k_{22})^2}{2K - 2k_{21} - k_{22}},$$

wodurch der Ausdruck für k_2 in

$$k_2 = -\frac{3K^2}{K - k_{21} - k_{22}}$$

übergeht. Hieraus folgt der Wert für $k_1 = 3K - k_2$. Durch diese Werte wird M identisch Null; es liegt also eine brauchbare Lösung (Fall II) vor. $Q = 0$ kann aber auch befriedigt werden durch $k_2 = 0$, woraus

$$k_1 = 3K \quad \text{und} \quad k_{10} = k_{21} + k_{22}$$

folgt. Dann wird

$$M = -\frac{3K}{2(k_{10} - 3K)};$$

es kann also nicht Null werden. Die letzteren Werte bilden daher keine Lösung.

Für

$$K = k_{20} = k_{21} + k_{22} \quad \text{und} \quad M = N = O = 0$$

kann man wegen $O = 0$

$$k_1 = 0 \quad \text{oder} \quad k_{11} = 2k_{10}$$

setzen. Mit $k_1 = 0$ fordert $N = 0$ $k_{21} = 0$, da k_2 nicht zusammen mit k_1 Null werden kann. Dann ist $k_{22} = K$ und $M = \frac{3}{4}$. Die Annahme ist also unbrauchbar. Setzt man aber $k_{11} = 2k_{10}$, so folgt aus $N = 0$ unter Berücksichtigung von $3K = k_1 + k_2$

$$k_{21} = \frac{2k_1(k_{10} - K)}{3K - k_1},$$

daher

$$k_{22} = \frac{3K^2 + Kk_1 - 2k_1k_{10}}{3K - k_1}.$$

Aus $M=0$ folgt dann

$$k_{10}=\frac{K(3K+k_1)}{2k_1},$$

wodurch $k_{21}=K$, $k_{22}=0$ wird. Ob diese Werte eine Lösung bilden, ist zu prüfen, da für $k_{20}=k_{21}+k_{22}$ P unendlich wird. Tatsächlich liegt eine Lösung vor; denn die Integration ergibt:

$$\xi=a(1-e^{-3Kt}),$$

$$\eta_1=\frac{k_1^2 a}{K(3K-2k_1)}(e^{-2k_{10}t}-e^{-3Kt}),$$

$$\eta_2=-\frac{k_2 a}{2K}(e^{-Kt}-e^{-3Kt}),$$

$$\zeta_1=-\frac{2k_1^2 a}{K(3K-2k_1)}e^{-2k_{10}t}-\frac{k_1 a}{K}e^{-Kt}+\frac{3k_1 a}{3K-2k_1}e^{-3Kt},$$

$$X=3a(1-e^{-Kt}),$$

woraus

$$\frac{\frac{dX}{dt}}{3a-X}=K$$

folgt.

In der Tat gehört die Lösung

$$k_1+k_2=3K,\quad k_{11}=2k_{10},\quad k_{10}=\frac{K(3K+k_1)}{2k_1},\quad k_{21}=K,\quad k_{22}=0$$

(k_{20} bleibt willkürlich, da M_2 wegen $k_{22}=0$ überhaupt nicht gebildet wird) unter den Fall III und geht aus der allgemeinen Bedingung dieses Falles durch die Wahl des Sonderwertes $k_{21}=K$ hervor.

Es sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß die Bedingungen der Fälle II und III auch noch in andere Formen gebracht werden können, indem man andere k-Werte als frei wählbar einführt.

Beispielsweise sind bei der hier gegebenen Formulierung des Falles III k_{21} und außerdem entweder k_1 oder k_2 frei wählbar. Will man k_{21} und k_{22} frei wählbar machen (wie es bei der hier gegebenen Formulierung des Falles II stattfindet), so kann man die Gleichung für k_{22} nach k_1 auflösen und diesen Wert von k_1 in die anderen Bedingungen einführen. Man erhält so

$$k_1 = \frac{3K(2K-2k_{21}-k_{22})}{k_{22}},$$

$$k_2 = -\frac{6K(K-k_{21}-k_{22})}{k_{22}},$$

$$k_{10} = \frac{2Ka-Kk_{21}-a^2}{2K-k_{21}-a},^{1}$$

$$k_{11} = 2k_{10}, \quad k_{20} = K.$$

§ 5. Monomolekularer Ablauf bei der Verseifung von Mono- und Diglyceriden mit stark überschüssigem Verseifungsmittel in homogener Lösung.

J. Meyer[2] hat bei der Verseifung des Monoacetins durch Wasser eine ausgezeichnete Konstanz der Geschwindigkeitskoeffizienten erster Ordnung beobachtet. Dieses Ergebnis ist keineswegs selbstverständlich. Denn es ist bisher nicht bewiesen, daß das verwendete Präparat nur eines der beiden Isomeren enthielt. Waren aber beide Isomeren da, so kann der Gesamtverlauf nur dann monomolekular sein, wenn $k_{10} = k_{20}$ ist. Das geht aus Gleichung (7) nach Einsetzung von $a = b_1 = b_2 = 0$ unmittelbar hervor. Es muß daher dahingestellt bleiben, ob die Versuche einen Beweis für die Einheitlichkeit des Präparates oder für die Gleichheit von k_{10} und k_{20} bilden; das erstere halte ich für wahrscheinlicher.

Das Diacetin gab J. Meyer ebenfalls einen annähernd monomolekularen Gesamtverlauf der Reaktion, doch stiegen die Geschwindigkeitskoeffizienten deutlich mit fortschreitendem Umsatze. Sie sind denen der Triacetinverseifung ungefähr gleich. Auch hier ist die Einheitlichkeit des Präparates zweifelhaft.

War das Präparat reines, symmetrisches Diacetin, so ergibt sich aus Gleichung (7) ($a = b_2 = c_1 = c_2 = 0$) als einzige Bedingung für den monomolekularen Reaktionsablauf $k_{11} = 2k_{10}$, wobei $k_{10} = K$ die monomolekulare Konstante der Gesamtreaktion ist.

---

[1] $a = k_{21}+k_{22}$.

[2] Zeitschrift für Elektrochemie, *13*, 487 (1907).

$k_{10} = k_{11}$ führt nicht zum monomolekularen Ablauf. Es ist

$$\eta_1 = b_1(1-e^{-Kt}),$$

$$\zeta_1 = -Kb_1 t e^{-Kt},$$

$$2b_1 - X = b_1 e^{-Kt}(2+Kt),$$

$$\frac{dX}{dt} = Kb_1 e^{-Kt}[1+Kt].$$

Der Quotient der beiden letzten Ausdrücke ist $\frac{K(1+Kt)}{2+Kt}$ und hängt von der Zeit ab.

War das Präparat reines, unsymmetrisches Diacetin, so ist nach Gleichung (8) $2K = k_{21}+k_{22}$ eine notwendige Bedingung für den monomolekularen Ablauf. Hiezu kommen aus Gleichung (7) noch die Bedingungen $K = k_{10} = k_{20}$.

Verwickelter ist die Sachlage, wenn das Präparat ein Gemisch der beiden Diglyceride war.

Bei beliebigem Mengenverhältnis der beiden Diglyceride müssen im Falle monomolekularen Ablaufes der Gesamtreaktion in den Gleichungen (7) und (8) die mit b_1 und b_2 multiplizierten Faktoren einzeln gleich Null werden. Als notwendige Bedingungen ergibt daher Gleichung (8)

$$k_{11} = 2K \quad \text{und} \quad k_{21}+k_{22} = 2K.$$

Die ebenso wie bei der Triglyceridverseifung vorgenommene Durchprüfung der Gleichung (7) zeigt dann, daß nur eine Lösung existiert und daß den zwei vorstehenden Bedingungen noch $K = k_{10} = k_{20}$ hinzuzufügen ist.

Außerdem ist aber monomolekularer Reaktionsablauf auch noch in anderen Fällen bei bestimmten Verhältnissen der Anfangskonzentrationen möglich.

In Gleichung (7) müssen für $a = c_1 = c_2 = 0$ die Faktoren von $e^{-k_{10}t}$, $e^{-k_{11}t}$ u. s. w. einzeln gleich Null werden. $e^{-k_{10}t}$ ist mit einem Faktor multipliziert, der b_1 und b_2 enthält und daher Bedingungen liefert, bei denen b_1 und b_2 nicht willkürlich sind.

Ich habe folgende drei Fälle monomolekularen Reaktionsablaufes aufgefunden, wobei $a = k_{21}+k_{22}$ ist:

1. $$k_{10} = \frac{K(2a-k_{21})-a^2}{2K-a-k_{21}}, \quad k_{11} = 2k_{10}, \quad k_{20} = K,$$

$$b_1 = -\frac{b_2(2K-a-k_{21})}{2(K-a)},$$

$$2a > 2K > a+k_{21}.^1$$

2. $$k_{10} = \frac{K(2a-k_{21})-a^2}{2K-a-k_{21}}, \quad k_{11} = k_{20} = K,$$

$$b_1 = -\frac{b_2(2K-a)}{K}, \quad a > 2K.^1$$

3. $$k_{11} = 2k_{10}, \quad k_{21} = K, \quad k_{22} = 0, \quad b_1 = \frac{b_2 K}{2(k_{10}-K)},$$

$$k_{10} > K.^1$$

§ 6. Welche Bedingungen des monomolekularen Ablaufes sind mit den Versuchsergebnissen in saurer Lösung verträglich?

In den § 4 und 5 des Anhanges, beziehungsweise im Abschnitt IV der Abhandlung sind die Bedingungen für den monomolekularen Ablauf der Tri- und der Diglyceridverseifung angegeben. Diese Bedingungen müssen für die Verseifung durch Wasser gleichzeitig erfüllt sein, da nach den Versuchen sowohl die Tri- als die Diglyceridverseifung monomolekular verläuft. Überdies sind nach den Versuchen von J. Meyer die monomolekularen Konstanten dieser beiden Verseifungen ungefähr gleich; diese Gleichheit trifft mit derselben Annäherung zu wie der monomolekulare Reaktionsverlauf. Es ist daher zu untersuchen, inwieweit die Bedingungen für monomolekulare Triglyceridverseifung mit denen der Diglyceridverseifung bei Gleichheit der K verträglich ist. Das Ergebnis ist:

Wenn der monomolekulare Reaktionsablauf bei reinem symmetrischem oder bei reinem unsymmetrischem Diglycerid oder bei einem Gemisch der beiden Isomeren

---

[1] Bedingung für positive k (mit Einschluß der Null) und positive, von Null verschiedene b.

in beliebigen Mengenverhältnissen auftritt, so kann bei gleichem K der monomolekulare Ablauf beim Triglycerid nur unter der Bedingung I (Abschnitt IV) erfolgen.

Bei monomolekularer Verseifung des reinen, symmetrischen Diglycerids ist $k_{11} = 2k_{10} = 2K$. Mit der Triglyceridbedingung II ist das nicht verträglich, da nach ihr $k_{11} = K$ ist, mit III nur in einem Sonderfall, der unter die Bedingung I fällt. Es müßte nämlich der unter III aufgeführte Wert von k_{10} gleich K werden. Das trifft nur zu für

$$k_{21} = -\frac{2Kk_1}{3K-k_1}.$$

Damit k_{21} nicht negativ wird, muß $k_1 = k_{21} = 0$ sein. Dann wird

$$k_2 = 3K, \quad k_{20} = K, \quad k_{22} = 2K,$$

k_{10} und k_{11} willkürlich wegen $k_1 = 0$. Diese Bedingungen fallen unter I.

Ähnlich läßt sich zeigen, daß die Bedingungen für monomolekulare Verseifung des reinen, unsymmetrischen Diglycerids mit den Triglyceridbedingungen II und III nur in Sonderfällen verträglich sind, die unter I fallen.

Bei Gemischen beider Diglyceride in beliebigen Mengenverhältnissen müssen die Bedingungen für beide einzelnen Diglyceride erfüllt sein; es sind daher die Triglyceridbedingungen II und III umsomehr ausgeschlossen.

Daß die Triglyceridbedingung I unter allen Umständen der Diglyceridbedingung genügt, ergibt sich durch den direkten Vergleich, aber auch daraus, daß nach § 3 in diesem Falle monomolekularer Ablauf bei beliebigen Mengenverhältnissen aller Tri-, Di- und Monoglyceride auftritt.

Monomolekularer Ablauf der Triglyceridverseifung ist außerdem noch in bestimmten Fällen mit dem monomolekularen Verlauf der Diglyceridverseifung verträglich, wenn letzterer nur infolge des Vorliegens eines bestimmten Mengenverhältnisses der Diglyceride beobachtet wurde. Daß der wirkliche Verlauf der Verseifung der Glycerinester einem dieser Sonderfälle entspricht, ist aber mit Rücksicht auf Versuchsergebnisse anderer Art äußerst unwahrscheinlich.

Um diese Sonderfälle zu finden, hat man die Triglyceridbedingungen mit den von den Mengenverhältnissen abhängigen Diglyceridbedingungen 1 bis 3 zu kombinieren. Als möglich erweisen sich folgende Kombinationen:

a. II und 2 sind verträglich für

$$k_1 = \frac{3K(2K-a)}{K-a},$$[1]

[1] $a = k_{21} + k_{22}$.

$$k_2 = -\frac{3K^2}{K-a}, \qquad k_{10} = \frac{K(2a-k_{21})-a^2}{2K-a-k_{21}}, \qquad k_{11} = k_{20} = K,$$

$$b_1 = -\frac{b_2(2K-a)}{K}, \qquad a > 2K.$$

β. III und 1 sind verträglich für

$$k_1 = \frac{3K(2K-a-k_{21})}{a-k_{21}}, \qquad k_2 = -\frac{6K(K-a)}{a-k_{21}},$$

$$k_{10} = \frac{2Ka-Kk_{21}-a^2}{2K-k_{21}-a}, \qquad k_{11} = 2k_{10}, \qquad k_{20} = K,$$

$$b_1 = -\frac{b_2(2K-a-k_{21})}{2(K-a)}, \qquad 2a > K > a+k$$

γ. III und 3 sind verträglich für

$$k_1+k_2 = 3K, \qquad k_{10} = \frac{K(3K+k_1)}{2k_1}, \qquad k_{11} = 2k_{10},$$

$$k_{20} = k_{21} = K, \qquad k_{22} = 0, \qquad b_1 = \frac{b_2 K}{2(k_{10}-K)}, \qquad k_{10} > K.$$

Die Kombination γ ist unwahrscheinlich, weil die Versuchsergebnisse über die Abhängigkeit der Verseifungskonstanten von der Konstitution es unwahrscheinlich machen, daß k_{22} annähernd gleich Null sei.

Die Kombinationen α und β sind mit Rücksicht auf die Beobachtungen Meyer's am Monoacetin unwahrscheinlich. Diese haben ergeben, daß die Konstante des Monoacetins ein wenig größer ist als die monomolekulare Konstante des Di- und Triacetins. Wäre das von Meyer verwendete Monoacetin reines Acetin mit mittelständiger Acetylgruppe (M_2) gewesen, so würde der Versuch lehren, daß k_{20} ungefähr gleich K (wenn auch ein wenig größer) ist. Das wäre mit α, β und γ verträglich. Aber es ist durchaus unwahrscheinlich, daß das jedenfalls durch Acetylieren von Glycerin hergestellte Präparat reines M_2 gewesen sein sollte, d. h. daß die Acetylierung überwiegend am sekundären Hydroxyl erfolgt sei.

Wenn das Präparat ein Gemisch der beiden Monoglyceride war, so mußte nach § 5 $k_{10} = k_{20}$ (und beide ungefähr gleich K) sein. Die Gleichheit von k_{10} und k_{20} verlangt sowohl bei α als bei β $2K = a$ oder $K = a$. Nun sind bei α beide Möglichkeiten durch $a > 2K$ ausgeschlossen, bei β durch $K > a+k_{21}$.

War das Präparat reines, endständig acetyliertes Glycerin (M_1), so muß k_{10} ungefähr gleich K sein, aber etwas größer als dieses. Also

$$k_{10} - K = \delta,$$

wo δ einen kleinen positiven Wert hat. Nun ist sowohl bei α als bei β

$$\delta = -\frac{(2K-a)(K-a)}{2K-a-k_{21}}.$$

Damit δ klein wird, muß a entweder nahezu gleich K oder nahezu gleich $2K$ sein. Bei α ist ersteres durch $a > 2K$ ausgeschlossen. $a \sim 2K$ bewirkt aber, daß k_1 klein und k_2 groß wird. Das ist aber auszuschließen, da sich k_1 auf die Verseifung zweier endständiger, k_2 auf die Verseifung einer mittelständigen Gruppe bezieht. Bei β ist $a \sim 2K$ durch $K > a+k_{21}$ ausgeschlossen. Für $a \sim K$ wird k_1 nahezu $3K$, k_2 sehr klein, b_2 sehr groß. Es ist unwahrscheinlich, daß k_2 sehr klein ist, und noch unwahrscheinlicher, daß b_2 sehr groß ist. Denn dann müßte bei der Acetylierung des Glycerins der Eintritt in β-Stellung viel leichter erfolgen als in der zweiten α-Stellung.

Als Gesamtergebnis dieser Betrachtungen ergibt sich der Schluß, daß wahrscheinlich nur die durch die Bedingung I für die monomolekulare Triglyceridverseifung (Abschnitt IV) ausgedrückten Beziehungen zwischen den Geschwindigkeitskoeffizienten sämtlichen Beobachtungen über Verseifung von Glycerinestern in saurer Lösung und dem zu erwartenden Einfluß der chemischen Konstitution auf die Koeffizienten gerecht werden.

§ 7. Bimolekularer Reaktionsablauf bei mäßigen Mengen des Verseifungsmittels.

Es läßt sich leicht zeigen, daß bimolekularer Reaktionsablauf bei nicht stark überschüssigem Verseifungsmittel dann und nur dann eintritt, wenn die Bedingungen für den monomolekularen Ablauf bei großem Überschuß des Verseifungsmittels erfüllt sind.

Im folgenden bedeutet ein Strich über den bisher verwendeten Zeichen, daß es sich um Werte bei nicht stark überschüssigem Verseifungsmittel handelt. V ist die Anfangskonzentration des Verseifungsmittels.

Der bimolekulare Reaktionsablauf erfordert:

$$\frac{d\bar{X}}{dt} = \bar{K}(3a+2\dot{b}_1+2b_2+c_1+c_2-\bar{X})(V-\bar{X}). \qquad (11)$$

Wird V sehr groß gegen $\bar{X}$, so geht die Gleichung über in

$$\frac{dX}{dt} = \bar{K}V(3a+2b_1+2b_2+c_1+c_2-X), \qquad (12)$$

wo $\bar{K}V = K$.

Wenn also Gleichung (11) erfüllt werden soll, so muß auch Gleichung (12) erfüllt werden. Die Bedingungen für die Erfüllung der mit (12) identischen Gleichung (6) sind daher notwendige Bedingungen für die Erfüllung der Gleichung (11). Daß sie auch hinreichend sind, ergibt sich folgendermaßen:

Bei nicht stark überschüssigem Verseifungsmittel sind statt der Differentialgleichungen (1) andere zu benutzen, die aus den Gleichungen (1) dadurch hervorgehen, daß man die rechten Seiten dieser Gleichungen mit $V-\bar{X}$ multipliziert und die $z_1, z_2 \ldots, k_1, k_2 \ldots, \xi_1, \eta_1, \ldots$ durch $\bar{z}_1, \bar{z}_2 \ldots, \bar{k}_1, \bar{k}_2 \ldots, \bar{\xi}_1, \bar{\eta}_1 \ldots$ ersetzt. Dabei ist

$$\frac{k_1}{\bar{k}_1} = \frac{k_2}{\bar{k}_2} = \frac{k_{11}}{\bar{k}_{11}} = \frac{k_{21}}{\bar{k}_{21}} = \frac{k_{22}}{\bar{k}_{22}} = \frac{k_{10}}{\bar{k}_{10}} = \frac{k_{20}}{\bar{k}_{20}} = V. \qquad (13)$$

Die Beziehungen zwischen den $\xi, \eta_1 \ldots$ und den $z_1, z_2 \ldots$, sowie Gleichung (4) bleiben ungeändert.

Die gleichen Änderungen wie die Gleichungen (1) erleiden die Ausdrücke für $\frac{d\xi}{dt}$, $\frac{d\eta_1}{dt}$ u. s. w., wenn man in den Gleichungen (2) alle anderen Glieder auf die rechte Seite bringt.

Dagegen behalten die Differentialquotienten $\frac{d\eta_1}{d\xi}$, $\frac{d\eta_2}{d\xi}$, $\frac{d\zeta_1}{d\xi}$, $\frac{d\zeta_2}{d\xi}$ ihre Form unverändert bei;[1] nur die Bezeichnung der veränderlichen Größen ändert sich durch die Überstreichung der betreffenden Buchstaben. Denn die Faktoren $V-\bar{X}$ heben sich bei den Divisionen $\frac{d\eta_1}{dt} : \frac{d\xi}{dt}$ heraus. Da ferner die $\frac{d\eta_1}{d\xi}$ u. s. w. hinsichtlich der k homogen von nullter Ordnung sind, ist es gleichgiltig, ob man die k oder die $\bar{k} = k : V$ einsetzt.

---

[1] Wenn $\xi = 0$ (also kein Triglycerid da), kann die gleiche Betrachtung unter Wahl von η_1, η_2, ζ_1 oder ζ_2 als unabhängiger Veränderlichen durchgeführt werden.

Beispielsweise ist

$$\frac{d\bar{\xi}}{dt} = \frac{d\bar{z}_1}{dt} + \frac{d\bar{z}_2}{dt} = (\bar{k}_1 + \bar{k}_2)(a - \bar{\xi})(V - \overline{X})$$

und analog

$$\frac{d\bar{\eta}_{l1}}{dt} = [\bar{k}_{11}(b_1 - \bar{\eta}_{l1}) - \bar{k}_1(a - \bar{\xi})](V - \overline{X}).$$

Unter Berücksichtigung von (13) ist

$$\frac{d\bar{\eta}_{l1}}{d\bar{\xi}} = \frac{k_{11}(b_1 - \bar{\eta}_{l1}) - k_1(a - \bar{\xi})}{(k_1 + k_2)(a - \bar{\xi})}.$$

Die genau gleiche Form und dieselben Konstanten hat der Ausdruck für $\frac{d\eta_{l1}}{d\xi}$ und das gleiche gilt für die übrigen analogen Differentialgleichungen.

Man erhält also mit oder ohne großen Überschuß des Verseifungsmittels zwei Systeme von Differentialgleichungen, welche sich nur durch die Verschiedenheit der für die Veränderlichen benutzten Zeichen unterscheiden. Beide Systeme enthalten nur je eine unabhängige Veränderliche (ξ, beziehungsweise $\bar{\xi}$). Es ist daher:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\eta_{l1}}{d\xi} &= f_1(\xi), \quad \frac{d\eta_{l2}}{d\xi} = f_2(\xi), \quad \frac{d\zeta_1}{d\xi} = f_3(\xi), \quad \frac{d\zeta_2}{d\xi} = f_4(\xi), \\ \frac{d\bar{\eta}_{l1}}{d\bar{\xi}} &= f_1(\bar{\xi}), \quad \frac{d\bar{\eta}_{l2}}{d\bar{\xi}} = f_2(\bar{\xi}), \quad \frac{d\bar{\zeta}_1}{d\bar{\xi}} = f_3(\bar{\xi}), \quad \frac{d\bar{\zeta}_2}{d\bar{\xi}} = f_4(\bar{\xi}), \end{aligned}\right\} \quad (14)$$

wo f_1, f_2, f_3, f_4 bestimmte Formen der Funktionen bedeuten.

Bei der Integration dieser simultanen Differentialgleichungen sind die zur Bestimmung der Integrationskonstanten dienenden Bedingungen (für $t = 0$ $\xi = \eta_{l1} = \eta_{l2} = \zeta_1 = \zeta_2 = 0$) dieselben. Es sind daher auch die Integrale der beiden Systeme von Differentialgleichungen nur durch die Bezeichnungen für die Veränderlichen verschieden.

Daraus folgt:

$$\left.\begin{aligned} \eta_{l1} &= \varphi_1(\xi), \quad \eta_{l2} = \varphi_2(\xi), \quad \zeta_1 = \varphi_3(\xi), \quad \zeta_2 = \varphi_4(\xi), \\ \bar{\eta}_{l1} &= \varphi_1(\bar{\xi}), \quad \bar{\eta}_{l2} = \varphi_2(\bar{\xi}), \quad \bar{\zeta}_1 = \varphi_3(\bar{\xi}), \quad \bar{\zeta}_2 = \varphi_4(\bar{\xi}), \end{aligned}\right\} \quad (15)$$

wo $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$ wieder Symbole für bestimmte Funktionen sind. Das heißt:

Das Verhältnis der umgewandelten Mengen der an den Reaktionen beteiligten Stoffe bei gleich weit

vorgeschrittener Verseifung (bei gleichem ξ, beziehungsweise $\bar{\xi}$) ist von der Menge des Verseifungsmittels unabhängig.

Die Zeit, bei der ein bestimmtes Mengenverhältnis erreicht wird, ist selbstverständlich von der Menge des Verseifungsmittels abhängig. Denn es ist

$$\frac{d\xi}{dt} = (k_1+k_2)(a-\xi), \tag{16}$$

$$\frac{d\bar{\xi}}{dt} = (\bar{k}_1+\bar{k}_2)(a-\bar{\xi})(V-\bar{X}) = (k_1+k_2)(a-\bar{\xi})\frac{V-\bar{X}}{V}. \tag{17}$$

Wenn die in § 3 bis 6 abgeleiteten Bedingungen für den monomolekularen Ablauf bei großem Überschuß des Verseifungsmittels erfüllt sind, so gilt die Gleichung (6). Ersetzt man nun in dieser Gleichung X und $\frac{dX}{dt}$ entsprechend Gleichung (4) durch

$$\xi, \eta_1, \ldots \quad \frac{d\xi}{dt}, \frac{d\eta_1}{d\xi}\cdot\frac{d\xi}{dt}, \frac{d\eta_2}{d\xi}\cdot\frac{d\xi}{dt}, \frac{d\zeta_1}{d\xi}\cdot\frac{d\xi}{dt}, \frac{d\zeta_2}{d\xi}\cdot\frac{d\xi}{dt}$$

und setzt $\frac{d\xi}{dt}$ nach Gleichung (16) ein, so folgt

$$K = \frac{\left(3+2\frac{d\eta_1}{d\xi}+2\frac{d\eta_2}{d\xi}+\frac{d\zeta_1}{d\xi}+\frac{d\zeta_2}{d\xi}\right)(k_1+k_2)(a-\xi)}{3a+2b_1+2b_2+c_1+c_2-3\xi-2\eta_1-2\eta_2-\zeta_1-\zeta_2}.$$

Nach den Gleichungen (14) und (15) ist die rechte Seite als Funktion der einzigen unabhängigen Veränderlichen ξ darstellbar. Der konstante Wert dieser Funktion kann keine Veränderung erleiden, wenn ξ durch $\bar{\xi}$ ersetzt wird; denn beide Symbole bezeichnen Größen, die alle möglichen Werte zwischen 0 und a annehmen können. Führt man diesen Austausch von ξ gegen $\bar{\xi}$ durch, berücksichtigt man ferner, daß nach Gleichung (14) und (15) durch diesen Austausch $\eta_1, \eta_2 \ldots$ und deren Differentialquotienten nach ξ in $\bar{\eta}_1, \bar{\eta}_2 \ldots$ und deren Differentialquotienten nach $\bar{\xi}$ übergehen und setzt man nach Gleichung (17):

$$(k_1+k_2)(a-\bar{\xi}) = \frac{V}{V-\bar{X}} \cdot \frac{d\bar{\xi}}{dt},$$

so erhält man

$$K = \frac{\left(3+2\frac{d\bar{\eta}_1}{d\bar{\xi}}+2\frac{d\bar{\eta}_2}{d\bar{\xi}}+\frac{d\bar{\zeta}_1}{d\bar{\xi}}+\frac{d\bar{\zeta}_2}{d\bar{\xi}}\right) V \frac{d\bar{\xi}}{dt}}{(V-\bar{X})(3a+2b_1+2b_2+c_1+c_2-3\bar{\xi}-2\bar{\eta}_1-2\bar{\eta}_2-\bar{\zeta}_1-\bar{\zeta}_2)}.$$

Unter Berücksichtigung der Gleichung (4) folgt dann

$$\frac{K}{V} = \bar{K} = \frac{\frac{d\bar{X}}{dt}}{(V-\bar{X})(3a+2b_1+2b_2+c_1+c_2-\bar{X})}.$$

Da diese Gleichung identisch ist mit (11), folgt, daß der monomolekulare Reaktionsablauf bei großem Überschuß des Verseifungsmittels den bimolekularen bei geringeren Mengen des letzteren notwendig mit sich bringt und daß daher die Bedingungen für den erwähnten monomolekularen Ablauf auch für den bimolekularen hinreichend sind.

In der gleichen Weise läßt sich auch ein viel allgemeinerer Satz beweisen, welcher lautet: Bei einer Gruppe von simultanen Reaktionen, welche sämtlich hinsichtlich eines der reagierenden Stoffe (H) von n^{ter} Ordnung sind, sind die notwendigen und hinreichenden Bedingungen dafür, daß der gesamte, durch den Verbrauch an H gemessene Reaktionsablauf bei großem Überschuß des Stoffes H m-molekular sei, zugleich notwendige und hinreichende Bedingungen dafür, daß der in gleicher Weise gemessene Reaktionsablauf bei Abwesenheit eines großen Überschusses von H $(m+n)$-molekular ist.

Die Reaktionsgleichungen sind

$$A_1+nH \rightarrow B_1, \quad A_2+nH \rightarrow B_2$$

u. s. w., wo die A und B beliebige Komplexe von Molekeln sind, die aber H nicht enthalten. Die Differentialgleichungen sind

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1[A_1](V-X)^n, \quad \frac{dx_2}{dt} = k_2[A_2](V-X)^n$$

u. s. w. Die $[A]$ bedeuten die den Molekelkomplexen A entsprechenden Konzentrationsprodukte, V die Anfangskonzentration von H, X die zur Zeit t davon verbrauchte Menge in der Raumeinheit. Ist X_0 das Äquivalent der am Anfang in der Raumeinheit vorhandenen, in den Komplexen A enthaltenen Stoffe, bezogen auf den Stoff H, so ist die Bedingung für den m-molekularen Reaktionsablauf

$$\frac{dX}{dt} = K(X_0 - X)^m \qquad (\alpha)$$

und die Bedingung für den $(m+n)$-molekularen Ablauf

$$\frac{d\overline{X}}{dt} = \overline{K}(X_0 - \overline{X})^m (V - \overline{X})^n. \qquad (\beta)$$

Daß die Bedingungen für den m-molekularen Reaktionsablauf notwendige Bedingungen für den $(m+n)$-molekularen Ablauf sind, ergibt sich wie früher. Nur ist $\overline{K}V^n = K$. Beim Beweise dafür, daß sie hinreichend sind, sind zunächst die den Gleichungen (13) entsprechenden Gleichungen unter Ersatz von V durch V^n zu bilden. In gleicher Weise, wie früher, ergeben sich die den Gleichungen (14) und (15) entsprechenden Gleichungen

$$\frac{dx_2}{dx_1} = f_1(x_1), \quad \frac{d\bar{x}_2}{d\bar{x}_1} = f_1(\bar{x}_1)$$

u. s. w., dann

$$x_2 = \varphi_1(x_1), \quad \bar{x}_2 = \varphi_2(\bar{x}_2)$$

u. s. w. Denn die $[A]$ sind Funktionen der Anfangskonzentrationen und der x. Es gilt daher auch der Satz:

Das Verhältnis der umgewandelten Mengen ist bei gleich weit vorgeschrittenem Umsatz (bei gleichem x_1) von der anfänglich zugesetzten Menge des Stoffes H unabhängig.

Statt der Gleichungen (16) und (17) ist zu setzen:

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1[A_1] \quad \text{und} \quad \frac{d\bar{x}_1}{dt} = \bar{k}_1[\overline{A}_1](V - \overline{X})^n,$$

daher

$$k_1[\overline{A}_1] = \left(\frac{V}{V - \overline{X}}\right)^n \frac{d\bar{x}_1}{dt}.$$

Mit $X = n(x_1 + x_2 + \ldots)$ gibt die Bedingung der m-molekularen Reaktion

$$K = \frac{\dfrac{dX}{dt}}{(X_0 - X)^m} = \frac{n\left(1 + \dfrac{dx_2}{dx_1} + \ldots\right) k_1[A_1]}{(X_0 - x_1 - x_2 \ldots)^m} =$$

$$= \frac{n\left(1+\frac{d\bar{x}_2}{dt}+\ldots\right)k_1[\bar{A}_1]}{(X_0-\bar{x}_1-\bar{x}_2\ldots)^m} = \frac{n\left(1+\frac{d\bar{x}_2}{dt}+\ldots\right)\frac{d\bar{x}_1}{dt}V^n}{(X_0-\bar{x}_1-\bar{x}_2\ldots)^m(V-\bar{X})^n} =$$

$$= \frac{\frac{d\bar{X}}{dt}\cdot V^n}{(X_0-\bar{X})^m(V-\bar{X})^n}$$

oder

$$\bar{K} = \frac{\frac{d\bar{X}}{dt}}{(X_0-\bar{X})^m(V-\bar{X})^n},$$

also die Erfüllung der Bedingung für die $(m+n)$-molekulare Reaktion.

§ 8. Verseifung der Triglyceride im heterogenen System mit wässeriger Lösung.

Als wichtigster Beweis gegen die stufenweise Verseifung der Glycerinester ist stets der Umstand betrachtet worden, daß bei Verseifung im heterogenen System keine Di- und Monoglyceride nachweisbar sind. Insoweit man bisher Versuche gemacht hat, diese Tatsache mit der stufenweisen Verseifung in Einklang zu bringen, ist das in unzulänglicher Weise geschehen.

Fanto[1] hat (allerdings in wenig präzisierter Weise) darauf aufmerksam gemacht, daß auch bei stufenweiser Reaktion das Auftreten bemerkbarer Mengen von Di- und Monoglyceriden im heterogenen System unterbleiben kann, wenn die Diffusionsgeschwindigkeit klein ist. Genauer wäre im Sinne der Nernst'schen Auffassung von der Rolle der Diffusion in der heterogenen Kinetik zu sagen, daß keine erheblichen Mengen von niederen Glyceriden auftreten können, wenn deren Verseifungsgeschwindigkeiten in der wässerigen Lösung sehr groß sind gegen die Diffusionsgeschwindigkeit des Triglycerids.[2] Daß die Verhältnisse so liegen, ist möglich, aber wenig wahrscheinlich, wie aus dem Folgenden hervorgehen wird.

Noch weniger hat J. Meyer[3] eine genügende Erklärung für das Fehlen der niederen Glyceride gegeben. Seine Ansicht ist die, daß die Konzentrationen der Verseifungsprodukte stark von den Versuchsbedingungen abhängen und

---

[1] Monatshefte für Chemie, *25*, 923 (1904).

[2] Die von Fanto gemachte Annahme, daß die Verseifung größtenteils an der Berührungsfläche stattfindet, ist entbehrlich.

[3] Zeitschrift für Elektrochemie, *13*, 486 bis 487 (1907).

daß bei den vergeblichen Versuchen zum Nachweis der niederen Glyceride eben die Bedingungen nicht richtig getroffen waren. Das kann bei Versuchen im homogenen System vorkommen, aber nicht im heterogenen, wenn die Verseifung wesentlich im Wasser erfolgt. Dann kann die Menge der niederen Glyceride überhaupt nicht abnehmen, so lange unverseiftes Triglycerid da ist, sondern nur zunehmen oder schließlich konstant bleiben. Wenn nun die niederen Glyceride bei der Verseifung überhaupt in erheblicher Menge auftreten können, was Meyer für möglich hält, so müssen sie nachweisbar sein, sobald eine genügende Fettmenge verseift ist. Diese einzige Bedingung war bei den einschlägigen Versuchen erfüllt.

Es soll nun gezeigt werden, daß das Auftreten erheblicher Mengen von niederen Glyceriden gar nicht zu erwarten ist, wenn die Theorie der Verseifung unlöslicher Triglyceride durch wässerige (saure oder alkalische) Lösungen so entwickelt wird, wie es die zur Zeit wahrscheinlichsten Annahmen erfordern.

Diese Annahmen sind:

1. Die Verseifung erfolgt in der wässerigen Phase.

2. Die Konstanten der einzelnen Verseifungsstufen entsprechen (annähernd) der im Abschnitt IV mitgeteilten Bedingung I.

3. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist sehr groß gegen die Verseifungsgeschwindigkeiten. Demgemäß ist die wässerige Lösung jederzeit für das Triglycerid gesättigt.

Was die dritte Annahme betrifft, so hat H. Goldschmidt[1] (veranlaßt durch die gelegentlich der Untersuchung der Verseifung in heterogenen Systemen gemachte, aber gerade für diesen Fall nicht zutreffende Bemerkung Kremann's,[2] es seien meist Diffusionsvorgänge, welche die Reaktionsgeschwindigkeit im heterogenen System bestimmen) nachgewiesen, daß bei der Verseifung des Benzoesäureäthylesters die Diffusionsgeschwindigkeit gegenüber der Verseifungsgeschwindigkeit so groß ist, daß der Einfluß der Diffusionsgeschwindigkeit überhaupt nicht zum Vorschein kommt.

Ob (selbstverständlich bei guter Durchmischung) für die Fettverseifung das gleiche gilt, ist zweifelhaft. Die Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedener Ester sind zwar nach § 1 von gleicher Größenordnung, und das gleiche gilt wohl auch für die Diffusionskoeffizienten,[3] so daß in dieser Beziehung die

---

[1] Zeitschrift für Elektrochemie, *11*, 430 (1905).

[2] Monatshefte für Chemie, *26*, 315 (1905).

[3] Die Diffusionskoeffizienten von Harnstoff und Rohrzucker verhalten sich wie 8 : 3. Der Einfluß des Molekelgewichtes ändert also die Größenordnung nicht.

Fette vom Benzoesäureäthylester nicht wesentlich abweichen dürften. Aber außerdem kommt für die Diffusionsgeschwindigkeit auch das Konzentrationsgefälle in der Grenzschicht in Betracht und dieses wird bei Fetten wegen der viel kleineren Löslichkeit viel kleiner sein als bei einfacheren Estern, wenn nicht etwa gleichzeitig die Dicke der Grenzschicht viel kleiner ist.

Jedenfalls kann aber gesagt werden, daß die Verminderung der Diffusionsgeschwindigkeit des Triglycerids die Konzentrationen der niederen Glyceride in der Lösung nur vermindern kann. Wenn daher bei unendlicher Diffusionsgeschwindigkeit keine erheblichen Mengen von niederen Glyceriden auftreten können, so ist das bei geringerer Diffusionsgeschwindigkeit um so mehr der Fall.

Es soll zunächst der Fall behandelt werden, daß die Menge des Verseifungsmittels als konstant betrachtet werden darf. Vor allem ist zu beachten, daß zu Beginn der Reaktion die Lösung an Mono- und Diglycerid noch nicht gesättigt sein kann. Man darf daher ihre Konzentrationen nicht, wie es Abel[1] getan hat, von vornherein als konstant einführen.

Im folgenden bedeuten wieder η_1 und η_2 die Konzentrationsabnahmen der beiden Diglyceride, ζ_1 und ζ_2 die der Monoglyceride zur Zeit t. Dagegen kommt eine Konzentrationsabnahme des Triglycerids nicht vor. Der Verbrauch ist vielmehr durch die nach den Reaktionsgleichungen $T+H \rightarrow D+I$ umgesetzten Mengen in der Volumeinheit z_1 und z_2 zu messen. Die Differentialgleichungen (1) bleiben; nur ist $a-\xi$ durch die Sättigungskonzentration des Triglycerids zu ersetzen, welche mit C bezeichnet werden soll. Von den in § 2 aufgestellten Beziehungen zwischen den $\xi, \eta_1 \ldots$ und $z_1, z_2 \ldots$ entfällt $\xi = z_1 + z_2$; die anderen bleiben ungeändert. Das gewählte Verhältnis der Geschwindigkeitskoeffizienten ermöglicht, die Zahl der Differentialgleichungen auf drei einzuschränken, indem man setzt:

$$z = z_1 + z_2, \quad \eta = \eta_1 + \eta_2, \quad \zeta = \zeta_1 + \zeta_2.$$

Man erhält so

$$\frac{dz}{dt} = 3KC,$$

$$\frac{d\eta}{dt} = -3KC - 2K\eta,$$

$$\frac{d\zeta}{dt} = +2K\eta - K\zeta.$$

[1] A. a. O., p. 259.

Die Integration ergibt

$$z = 3KCt,$$

$$\eta = -\frac{3C}{2}(1-e^{-2Kt}),$$

$$\zeta = -3C(1-2e^{-Kt}+e^{-2Kt}).$$

Hiemit wird

$$X = 3z+2\eta+\zeta = 9KCt-6C+6Ce^{-Kt},$$

$$\frac{dX}{dt} = 9KC-6KCe^{-Kt}.$$

Man sieht, daß die verseifte Menge nicht der Zeit proportional ist und die Verseifungsgeschwindigkeit mit der Zeit zunimmt. Diese Veränderlichkeit der Verseifungsgeschwindigkeit, die tatsächlich beobachtet worden ist (siehe Abschnitt IV), wird aber nicht in allen Fällen praktisch beobachtbar sein. Bei großem K und kleinem C wird nämlich das zweite Glied in $\frac{dX}{dt}$ bald so klein, daß es zu vernachlässigen ist.

Diese Konsequenz der Formeln ist von Interesse, weil sie ihre Übereinstimmung mit der Erfahrung darzutun geeignet ist. Für die Zwecke dieser Arbeit ist aber eine andere aus den Formeln zu ziehende Folgerung von großer Wichtigkeit. $-\eta$ und $-\zeta$ sind die jeweiligen Konzentrationen der Diglyceride und Monoglyceride. Sie sind für $t = 0$ selbstverständlich Null. Für $t = \infty$ erhält man $-\eta = \frac{3C}{2}$, $-\zeta = 3C$. Diese letzteren Werte sind die Maximalwerte, welche die Konzentrationen der Di- und Monoglyceride im besten Fall erreichen können.

Die Differentialquotienten von $-\eta$ und $-\zeta$ nach der Zeit

$$\left(-\frac{d\eta}{dt} = 3KCe^{-2Kt}, \quad -\frac{d\zeta}{dt} = 6KCe^{-Kt}[1-e^{-Kt}]\right)$$

können nämlich für endliche t nicht Null werden; daher haben $-\eta$ und $-\zeta$ zwischen $t = 0$ und $t = \infty$ kein Maximum oder Minimum, sondern steigen mit der Zeit fortwährend an.

Wenn nun die Löslicheit der Diglyceride mindestens anderthalbmal so groß ist als die des Triglycerids und die der Monoglyceride mindestens drei Mal so groß als die des Triglycerids, so kann die Lösung für die Mono- und Diglyceride überhaupt nie übersättigt werden, d. h. es kann sich dem ungelösten Triglycerid während der ganzen Dauer der Verseifung kein niederes Glycerid beimischen. Handelt es sich um äußerst schwer lösliche Triglyceride (Fette), so muß auch der Gehalt der Lösung an niederen Glyceriden weit unterhalb der Grenze der Nachweisbarkeit bleiben.

Daß der Löslichkeitsunterschied zwischen Mono-, Di- und Triglyceriden viel bedeutender sein muß als zur Erklärung des Fehlens der niederen Glyceride im Unverseiften erforderlich ist, kann kaum bezweifelt werden. Die Vermehrung der freien Hydroxyle vermehrt die Wasserlöslichkeit sehr bedeutend, wie aus zahlreichen Beispielen bekannt ist (vergl. Benzol, Phenol, Brenzkatechin). Dementsprechend ist auch gefunden worden, daß sich Diacetin in Wasser viel leichter löst als Triacetin.[1]

Das Fehlen der Mono- und Diglyceride in dem bei der Verseifung ungelöst Bleibenden beruht also bei den hier angenommenen oder auch bei anderen Konstantenverhältnissen darauf, daß infolge des großen Löslichkeitsunterschiedes zwischen Mono-, Di- und Triglyceriden die Lösung nicht an Mono- oder Diglycerid gesättigt werden kann, wenn nicht die Geschwindigkeitskoeffizienten der Verseifung der Mono- oder Diglyceride sehr bedeutend kleiner sind als die des Triglycerids. Allgemein wird bei der stufenweisen Umwandlung eines fast unlöslichen Stoffes durch eine Lösung das Auftreten erheblicher Mengen der Zwischenstufen nur zu erwarten sein, wenn ihre Umwandlungsgeschwindigkeit oder Löslichkeit entsprechend klein ist.

Das Gleiche gilt bezüglich der Bildung der Mono- und Diglyceride auch, wenn man die Beschränkung fallen läßt, daß die Konzentration des Verseifungsmittels unveränderlich sein soll.

---

[1] Seelig, Berichte der Deutschen chem. Ges., *24*, 3468 (1891); Geitel, Journal für prakt. Chemie, Neue Folge, *55*, 419, 420, 421 (1897).

Es ist nämlich

$$\eta = \frac{3C}{2}\left[e^{-\frac{2z}{3C}} - 1\right],$$

$$\zeta = 3C\left[2e^{-\frac{z}{3C}} - e^{-\frac{2z}{3C}} - 1\right],$$

$$X = 3z - 6C\left[1 - e^{-\frac{z}{3C}}\right].$$

z kann äußerstenfalls (bei Anwendung unendlicher Mengen von Triglycerid und Verseifungsmittel) von 0 bis ∞ wachsen. $-\eta$ und $-\zeta$ sind wie früher Null für $z = 0$, $\frac{3C}{2}$, beziehungsweise $3C$ für $z = \infty$ und haben dazwischen kein Maximum oder Minimum. z ist aus

$$\frac{dz}{dt} = 3\bar{K}C\left[V - 3z + 6C - 6Ce^{-\frac{z}{3C}}\right]$$

zu berechnen.

Gegen die hier zugrunde gelegte Annahme, daß die Verseifung in der wässerigen Lösung erfolge, hat Geitel[1] den Einwand erhoben, daß der Zahlenwert der Verseifungskonstanten in Verbindung mit der außerordentlich geringen Löslichkeit der Fette es unmöglich mache, die beobachteten Verseifungsgeschwindigkeiten in heterogenen Systemen auf dieser Grundlage zu erklären. Dieser Einwand kann als bei dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse unbegründet bezeichnet werden. Denn die erforderliche Löslichkeit der Fette ist so klein, daß sie unbedenklich angenommen werden kann, ohne mit bekannten Tatsachen in Widerspruch zu kommen.

Als Beleg hiefür führe ich die Berechnung eines zu anderen Zwecken ausgeführten Versuches von Fanto[2] an. Es wurden 8·4475 *g* Tristearin mit 15 *cm*³ Normalkalilauge 3 Stunden auf 100° erhitzt. Dabei wurden 0·3254 *g* Glycerin gebildet. Drückt man die Konzentrationen in Molen : Liter aus und wählt Minuten als Zeiteinheit, so ist $V = 1$, $t = 180$.

Da nach den früheren theoretischen Darlegungen Mono- und Diglyceride nicht in merklicher Menge vorhanden sein können, folgt mit Rücksicht auf

---

[1] Journal für prakt. Chemie, Neue Folge, *57*, 127 (1898).

[2] Monatshefte für Chemie, *25*, 926 (1904), Versuch IV.

Glycerin: $C_3H_8O_3 = 92{\cdot}06$ und Tristearin: $C_{57}H_{110}O_6 = 890{\cdot}88$, die verseifte Tristearinmenge zu

$$\frac{0{\cdot}3254 \times 890{\cdot}88}{92{\cdot}06} = 3{\cdot}149\,g.$$

Die in der Volumeinheit verseifte Menge des Tristearins in Molen (z) ist mit Rücksicht darauf, daß das Volum der wässerigen Phase 15 cm^3 betrug:

$$z = \frac{1000}{15} \times \frac{3{\cdot}149}{890{\cdot}88} = 0{\cdot}2356.$$

Die Verseifungskonstante wurde in folgender Weise geschätzt. Nach Kremann[1] ist die bimolekulare Verseifungskonstante des Triacetins durch wässeriges Alkali bei 0° in obigen Einheiten 3·6 und der Temperaturkoeffizient dieser Reaktion

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 2{\cdot}05.$$

Daraus berechnet sich die Verseifungskonstante bei 100° zu 4721, welche Zahl wegen der Inkonstanz der Temperaturkoeffizienten etwas zu hoch sein kann. Die Verseifungskonstante des Tristearins kann erheblich kleiner sein, ist aber jedenfalls von gleicher Größenordnung. Ich setze daher $\bar{K} = 1000$ und glaube dabei ziemlich niedrig geschätzt zu haben.

Wegen der Kleinheit von C können in der eben angeführten Formel für $\frac{dz}{dt}$ die mit C behafteten Glieder neben $V-3z$ vernachlässigt werden. Man hat daher

$$\frac{dz}{dt} = 3\bar{K}C(V-3z)$$

oder

$$z = \frac{V}{3}(1-e^{-9KCt}).$$

Die nach Einsetzung der Zahlenwerte folgende Löslichkeit des Tristearins (C) bei 100° setze ich neben die Löslichkeiten von Chlorsilber bei 19·95°[2] und Bariumsulfat bei 18°:[3]

	Im Liter	
	Mole	Gramm
Tristearin	$7{\cdot}6 \times 10^{-7}$	$6{\cdot}7 \times 10^{-4}$
Chlorsilber.....	$1{\cdot}06 \times 10^{-5}$	$1{\cdot}5 \times 10^{-3}$
Bariumsulfat	$1{\cdot}1 \times 10^{-5}$	$2{\cdot}6 \times 10^{-3}$

[1] Monatshefte für Chemie, *27*, 610, 626 (1906).

[2] Böttger, Zeitschrift für physik. Chemie, *46*, 602 (1903).

[3] Kohlrausch und Rose, Zeitschrift für physik. Chemie, *12*, 241 (1893).

Der Annahme einer derart geringen Löslichkeit des Tristearins steht wohl nichts im Wege.

In Fällen von der Art des hier besprochenen (also bei sehr kleiner Löslichkeit des Fettes und großem K) ist keine erhebliche Abweichung von der Proportionalität zwischen verseifter Menge und Zeit zu erwarten, wenn das Verseifungsmittel in großem Überschuß ist. Abweichungen können auftreten, wenn C größer oder K kleiner wird. Solche Verhältnisse liegen bei der Autoklavenverseifung durch Wasser (wegen des kleinen K) und bei Verseifung durch konzentrierte Schwefelsäure (wegen der erheblichen Löslichkeit der Fette in Schwefelsäure[1]) vor.

Die Annahme von Geitel,[2] daß die Verseifung der Fette in der Hauptsache in der Fettschicht eintritt, dürfte für jene Fälle auszuschließen sein, wo das unverseifte Fett frei von Mono- und Diglyceriden ist. Wohl aber würde die Verseifung in der Fettphase in Betracht kommen, wenn ein teilweise verseiftes Fett niedere Glyceride enthält.

Wenn die Mono- und Diglyceride der höheren Fettsäuren in Wasser fast unlöslich sind und der Vorgang in der Fettschicht mit erheblicher Geschwindigkeit verläuft, so kann der Vorgang in der Fettschicht durch die Vorgänge in der wässerigen Schicht nur sehr wenig beeinflußt werden. Die Verseifung in der Fettschicht erfolgt daher im wesentlichen nach den für homogene Systeme gültigen Gesetzen. Falls die Verhältnisse zwischen den einzelnen Geschwindigkeitskonstanten in der Fettschicht von gleicher Größenordnung sind wie in wässeriger Lösung (was jedenfalls sehr wahrscheinlich ist), müssen dann wegen der hohen Konzentration des Triglycerids Mono- und Diglyceride in beträchtlicher Menge auftreten.

Das Ergebnis der theoretischen Behandlung der Verseifung von Triglyceriden durch wässerige Lösungen im heterogenen System ist also:

Die Beobachtungen lassen sich durch die Annahme der stufenweisen, in der wässerigen Lösung erfolgenden Verseifung unter Zugrundelegung der in homogenen Systemen gefundenen Geschwindigkeitskoeffizienten darstellen. Insbesondere muß das ungelöst bleibende Triglycerid von Mono- und Diglyceriden frei sein, wenn die Verseifung in der wässerigen Lösung erfolgt.

---

[1] Ulzer-Klimont, Chemie der Fette, p. 266.

[2] Journal für prakt. Chemie, Neue Folge, *57*, 127 (1898).

Inhaltsverzeichnis.

I. Versuchsergebnisse.
II. Verläuft die Reaktion in wässeriger Lösung stufenweise?
III. Wie ist der stufenweise Reaktionsablauf mit der Gültigkeit des Gesetzes der mono- oder bimolekularen Reaktion vereinbar?
IV. Theorie der Verseifung der Glycerinester.
V. Zusammenfassung.
VI. Anhang:
§ 1. Abhängigkeit der Verseifungskonstanten von der Natur des Alkyls.
§ 2. Integration der Geschwindigkeitsgleichungen bei der homogenen Glyceridverseifung mit großem Überschuß des Verseifungsmittels.
§ 3. Allgemeine Bedingung für den monomolekularen Ablauf der Verseifung von Glycerinestern in homogener Lösung bei großem Überschuß des Verseifungsmittels.
§ 4. Monomolekularer Ablauf der Triglyceridverseifung mit überschüssigem Verseifungsmittel in homogener Lösung.
§ 5. Monomolekularer Ablauf bei der Verseifung von Mono- und Diglyceriden mit stark überschüssigem Verseifungsmittel in homogener Lösung.
§ 6. Welche Bedingungen des monomolekularen Ablaufes sind mit den Versuchsergebnissen in saurer Lösung verträglich?
§ 7. Bimolekularer Reaktionsablauf bei mäßigen Mengen des Verseifungsmittels.
§ 8. Verseifung der Triglyceride im heterogenen System mit wässeriger Lösung.

Notiz über das Dibenzoylchinon

J. Pollak und J. Goldwerth

Inhaltsverzeichnis.

I. Versuchsergebnisse.
II. Verlauf der Reaktion in wässeriger Lösung (Literatur).
III. Wie ist der strukturelle Reaktionsablauf mit der Gültigkeit des Gesetzes der monomolekularen Reaktion vereinbar?
IV. Theorie der Verseifung der Glycerinester.
V. Schlußbetrachtung.
VI. Anhang.
§ 1. Mittelwerte der Versuchsergebnisse und ihre Natur als Maße.
§ 2. Integration der Geschwindigkeitsgleichungen für die homogene Glycerinverseifung mit großem Überschuß des Verseifungsmittels.
§ 3. Allgemeine Bedingung für den monomolekularen Ablauf der Verseifung von Glycerinestern in homogener Lösung bei großem Überschuß des Verseifungsmittels.
§ 4. Monomolekularer Ablauf der Triglycerinverseifung mit überschüssigem Verseifungsmittel in homogener Lösung.
§ 5. Monomolekularer Ablauf bei der Verseifung von Mono- und Diglyceriden mit einem überschüssigen Verseifungsmittel in homogener Lösung.
§ 6. Weitere Bedingungen für monomolekularen Ablauf und für den Übergang zu höherer Ordnung (Literatur).
§ 7. Monomolekularer Ausgangsschritt bei wenigen Mengen des Verseifungsmittels.
§ 8. Verlauf der Verseifung in heterogenem System mit wässeriger Lösung.

Notiz über das Diäthoxychinon

von

J. Pollak und J. Goldstein.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. November 1907.)

Zum Zwecke der Durchführung anderweitiger Versuche war die Darstellung eines nitrierten Pyrogalloltrialkyläthers erforderlich. Bei den diesbezüglichen Arbeiten wurden nun Beobachtungen gemacht, die von den in der Literatur beschriebenen zum Teil etwas abweichend sind und deshalb kurz mitgeteilt werden sollen. Will[1] erhielt bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Pyrogalloltrimethyläther stets neben der Nitroverbindung Dimethoxychinon. Schiffer[2] hingegen führte den Pyrogalloltriäthyläther ebenso wie die Triäthylgallussäure in den Nitropyrogalloltriäthyläther über, ohne die Bildung eines Chinons zu beobachten. Die Erklärung dieses verschiedenen Verhaltens konnte vielleicht in den Versuchsbedingungen liegen. Will übergießt nämlich den Pyrogalloltrimethyläther mit konzentrierter Salpetersäure vom spez. Gew. 1·205, Schiffer hingegen trägt die Triäthylgallussäure in eine Mischung von Salpetersäure (spez. Gew. 1·48) und von drei Volumen Eisessig ein, beziehungsweise versetzt nach dem Vorgange von Weselsky und Benedikt[3] die Lösung des Triäthylpyrogallols in Eisessig mit Salpetersäure, die ebenfalls mit Eisessig bereits verdünnt ist.

Wir haben nun den Pyrogalloltrimethyläther auch nach dem Verfahren von Schiffer nitriert in der Erwartung, hiebei kein

[1] Berl. Ber., *21*, 608 (1888).

[2] Berl. Ber., *25*, 722 (1892).

[3] Monatshefte für Chemie, *2*, 217 (1881).

Chinon zu erhalten. Es bildete sich aber stets neben dem Nitroderivate das Dimethoxychinon in bedeutender Menge, sowohl bei Einhaltung der von Schiffer als auch der von Weselsky und Benedikt angegebenen Versuchsbedingungen, wie dies nachfolgende Daten zeigen mögen.

I. 5 *g* Pyrogalloltrimethyläther werden in eine Mischung von 7 *cm*³ Salpetersäure (spez. Gew. 1·48) und 21 *cm*³ Eisessig eingetragen und liefern hiebei neben 1·5 *g* Nitrokörper 3·2 *g* Dimethoxychinon.

II. 5 *g* Pyrogalloltrimethyläther in 15 *cm*³ Eisessig gelöst, liefern beim Versetzen mit einer Mischung von 10 *cm*³ Salpetersäure (spez. Gew. 1·32) und 20 *cm*³ Eisessig neben 1·5 *g* Nitrokörper 3 *g* Dimethoxychinon.

Nach diesen Resultaten schien das Ergebnis der Versuche Schiffer's beim Triäthyläther umso auffälliger. Wir konnten uns jedoch alsbald überzeugen, daß beim Pyrogalloltriäthyläther tatsächlich bei genauem Einhalten der von Schiffer für die Nitrierung der Triäthylgallussäure angegebenen Versuchsbedingungen ausschließlich und in guter Ausbeute der Nitrokörper entsteht. Das Chinon konnte hiebei nicht einmal durch die empfindliche Farbenreaktion mit Kalilauge nachgewiesen werden. Sobald die Nitrierung jedoch etwas abweichend vorgenommen wurde, bildete sich stets Diäthoxychinon als Nebenprodukt. So ergaben beispielsweise nach dem Verfahren von Weselsky und Benedikt ausgeführte Versuche stets Diäthoxychinon in ziemlich beträchtlicher Menge neben dem als Hauptprodukt entstehenden Nitrokörper, wie dies nachfolgende Zahlen, die einer großen Versuchsreihe entnommen sind, zeigen.

I. 5 *g* Pyrogalloltriäthyläther in 10 *cm*³ Eisessig gelöst, liefern beim Versetzen mit einer Mischung von 7 *cm*³ Salpetersäure (spez. Gew. 1·32) und 10 *cm*³ Eisessig neben 2·5 *g* Nitrokörper 0·5 *g* Diäthoxychinon.

II. 5 *g* Pyrogalloltriäthyläther in 10 *cm*³ Eisessig gelöst, liefern beim Versetzen mit einer Mischung von 6 *cm*³ Salpetersäure (spez. Gew. 1·32) und 10 *cm*³ Eisessig neben 2·1 *g* Nitrokörper 0·8 *g* Diäthoxychinon.

Bei Nitrierungen nach diesem Verfahren, die Schiffer auch vorgenommen hat, scheint er die Entstehung des Chinons, dessen Quantität übrigens von den Mengenverhältnissen sehr abhängig ist, übersehen zu haben. — Jedenfalls zeigen die angeführten Versuche, daß das Verhalten des Trimethyl-

respektive Triäthyläthers des Pyrogallols nur graduell verschieden ist. Während der Trimethyläther neben der Nitrierung stets eine Oxydation erfährt, gibt es Bedingungen, unter denen der Triäthyläther nur nitriert wird, zumeist erfährt er aber neben der Nitrierung, wenn auch bloß in untergeordneter Menge, Oxydation.

Diese Versuche waren bereits abgeschlossen, als wir aus der Dissertation von Hess (Genf 1904) entnehmen konnten, daß auch dieser Autor beim Übergießen von Pyrogalloltriäthyläther mit Salpetersäure Spuren von Diäthoxychinon beobachtete.

Das Diäthoxychinon hatten bereits vor einiger Zeit Weidel und Pollak[1] auf anderem Wege, nämlich durch Oxydation des 3,5-Diäthoxy-4-Aminophenolchlorhydrates mit Eisenchlorid dargestellt. Es bildete sich jedoch dabei nur in geringer Ausbeute und konnte folglich nur der Äthoxylbestimmung unterworfen werden. Da dasselbe sich bei den soeben besprochenen Versuchen in größerer Menge gebildet hatte, unterzogen wir es einer genaueren Untersuchung. Es wurde durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt, wobei es sich in Form breiter, gelber Kristallnadeln abschied — die auch aus Chloroform umkristallisierbar waren — und den konstanten Schmelzpunkt 124 bis 126° C. (unkorr.) zeigten.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte mit der Formel übereinstimmende Zahlen.

I. 0·2205 *g* Substanz geben 0·4952 *g* Kohlensäure und 0·1200 *g* Wasser.
II. 0·1690 *g* Substanz geben nach Zeisel 0·4008 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_2O_2(OC_2H_5)_2$
	I	II	
C	61·24	—	61·22
H	6·04	—	6·12
OC_2H_5....	—	45·51	45·91

[1] Monatshefte für Chemie, *21*, 34 (1900).

Die Löslichkeit dieses, sowie des Dimethoxychinons in Alkali legte die Vermutung nahe, daß es sich hiebei um ähnliche Anlagerungsprodukte handeln könne, wie solche Binz und Walter[1] aus Indigcarmin darstellen konnten. Versuche, diese Hypothese durch Isolierung der Alkaliverbindung zu bestätigen, blieben vorläufig erfolglos. Ebenso gelang es auch nicht, das Chinon nach dem Verfahren von Thiele in ein Derivat des Pentaoxybenzols zu überführen.

[1] Chem. Industrie, *26*, 248 (1903).

Über Alkylwanderung bei der Destillation von Äthersäuren

von

J. Pollak und **H. Feldscharek.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. November 1907.)

Vor einiger Zeit konstatierten J. Pollak und J. Goldstein,[1] daß bei der Destillation der Nitrotrimethylpyrogallocarbonsäure kein Nitropyrogalloltrimethyläther, sondern neben anderen Zersetzungsprodukten der Methylester der Säure entsteht.

Es handelte sich nun darum, durch das Studium ähnlich konstituierter Äthersäuren festzustellen, ob diese durch den Austritt eines Alkyls aus einem zweiten Molekül bewirkte Esterifikation an die Anwesenheit, beziehungsweise Stellung der Nitrogruppe gebunden ist, oder, falls sie sich als hievon unabhängig erweisen sollte, inwieweit sie von der Zahl und Stellung der Methoxylgruppen im Molekül beeinflußt wird.

Die hierauf bezüglichen Versuche ergaben, daß die Anwesenheit der Nitrogruppen den Prozeß der Zersetzung der betreffenden Säure begünstigt und gleichzeitig die Esterbildung beschleunigt, daß aber diese Esterifikation auch bei der Destillation, respektive fortgesetzten Erhitzung von analogen Äthersäuren erfolgt, die keine Nitrogruppe enthalten. In allen bisher untersuchten Fällen konnte die Bildung des entsprechenden Methylesters, allerdings in sehr verschiedenen Mengen, konstatiert werden.

[1] Liebig's Ann., *351*, 161 (1906) und Lieben Festschrift, p. 307. Daselbst wurden auch die bisher vorliegenden ähnlichen Beobachtungen zitiert.

Als prinzipieller Unterschied des Verhaltens der untersuchten Methoxysäuren ergab sich zunächst, daß aus den Säuren, die Nitrogruppen enthalten, die Ester nur im Vakuum bei gleichzeitiger Abspaltung von Kohlendioxyd und zumeist vollständiger Zersetzung der nicht esterifizierten Anteile entstehen. Offenbar erfolgt unter Atmosphärendruck entweder keine Esterifikation oder die gebildeten Ester erfahren einen weitergehenden Zerfall. Für diese letztere Annahme sprechen die Beobachtungen, die bei der Destillation unter Atmosphärendruck von Nitrotrimethylgallussäuremethylester, sowie von Nitroanissäuremethylester gemacht wurden. In dem Destillate derselben konnte nämlich nur eine ganz geringe Menge der ursprünglichen Ester gefunden werden.

Es zeigte sich ferner, daß die Zersetzung, bei welcher die Esterbildung erfolgt, bei der Nitrotrimethylgallussäure, welche die Nitrogruppe in Orthostellung zum Carboxylreste enthält, ebenso wie bei der Dinitroanissäure, in der sich beide Nitrogruppen in Metastellung zum Carboxyl befinden, selbst in sehr luftverdünntem Raume eine sofortige ist. Offenbar beschleunigt die Orthostellung der Nitrogruppe im ersten Falle, das Vorhandensein zweier Nitrogruppen im zweiten den raschen Zerfall des Moleküls. Diese beiden Umstände bilden vielleicht auch die Erklärung für die Beobachtung, daß die Ausbeute an den entsprechenden, in Alkali unlöslichen Produkten aus dem Destillat der beiden Säuren relativ bedeutend und ungefähr gleich war, indem sie bei der Nitrotrimethylgallussäure 27% im Mittel, bei der Dinitroanissäure 22 bis 23% betrug. Andrerseits scheint eine große Zahl von Methoxylgruppen die Esterbildung zu begünstigen, da der entsprechende Destillationsanteil bei der Nitrotrimethylgallussäure eine weit größere Ausbeute an Ester lieferte.

Daß die Anwesenheit einer größeren Zahl von Nitrogruppen bei gleicher Stellung den Zerfall des Säuremoleküls unverhältnismäßig stark beschleunigt, läßt sich aus einem Vergleiche des Verhaltens der Dinitro- mit dem der Mononitroanissäure ersehen. Während die erstere Säure auch in sehr luftverdünntem Raume vollständig zersetzt wurde, zeigte es sich, daß bei der Nitroanissäure nur bei geringerem Vakuum und längerem Erhitzen

eine Zersetzung erfolgte, deren Grad dementsprechend je nach den Versuchsbedingungen wesentlich variierte. Die Ausbeute an in Alkali unlöslichem Produkt erreichte in einem Falle den Maximalbetrag von 40% der ursprünglichen Substanz, erwies sich aber als so verunreinigt, daß der Methylester, ebenso wie bei der Dinitroanissäure, nur in geringen Mengen isoliert werden konnte.

Im Gegensatz zu den nitrierten Äthersäuren erwiesen sich die Methoxylsäuren, die keine Nitrogruppen enthalten, als im Vakuum unzersetzt flüchtig. Bei Destillation unter Atmosphärendruck (eventuell nach längerem Erhitzen unter Rückfluß) erfolgte hingegen stets Zersetzung, respektive Umwandlung. Die Ausbeute an Ester variierte hiebei der Zahl, wie der Stellung der Methoxylgruppen entsprechend erheblich. So gab die Trimethylgallussäure nach zirka vierstündigem Erhitzen über ihren Siedepunkt ein Destillat, dessen in Alkali unlöslicher Teil 55% der destillierten Äthersäure betrug. Derselbe bestand, ähnlich wie bei der Nitrotrimethylgallussäure, der größeren Zahl der Methoxylgruppen entsprechend, aus nahezu reinem Methylester.

Um den Einfluß der Stellung der Methoxylgruppe einwandfrei nachzuweisen, wurden die drei Monomethoxybenzoesäuren einem vergleichenden Studium unterworfen.

Der Orthostellung ihrer Substituenten entsprechend, verhielt sich die Methylsalicylsäure wesentlich anders als die Meta- und die Paramethoxybenzoesäure, indem sie beim direkten Überdestillieren bereits eine Umwandlung erfuhr. Dies steht auch bis zu einem gewissen Grade mit der bekannten Tatsache in Übereinstimmung, daß Methylsalicylsäure nicht destillierbar ist, sondern beim Erhitzen über 200° Zersetzung erleidet, während auf die außerordentliche Beständigkeit der beiden andern Säuren der Umstand hinweist, daß sie sublimieren.

Die Angabe in der Literatur bezüglich der Methylsalicylsäure, daß ihre Zerfallsprodukte Kohlendioxyd und Anisol[1] seien, erwies sich unter den von uns eingehaltenen Bedingungen

[1] Graebe, Liebig's Ann., *139*, 139 (1866).

nur, was die Abspaltung von Kohlendioxyd betrifft, als den beobachteten Tatsachen entsprechend. In dem Destillationsprodukte wurde kein Anisol, wohl aber Spuren von Phenol vorgefunden. Die Hauptmenge des Destillates, eine wasserhelle Flüssigkeit, stellte sich als ein Gemisch von Gaultheriaöl und Methylsalicylsäuremethylester heraus. Die Quantität desselben betrug im allgemeinen rund 50 bis 60% der ursprünglichen Substanz und stieg in einem Falle bei sehr raschem Überdestillieren auf 90%. Das Mengenverhältnis dieser beiden Substanzen konnte nur ungefähr ermittelt werden, da eine Trennung derselben mittels Alkali nicht durchführbar war und der Abstand ihrer Siedepunkte zu klein ist, um durch fraktionierte Destillation eine Isolierung zu ermöglichen.

Die Metamethoxybenzoesäure erwies sich als ungemein beständig. Um in ihrem Destillate eine wägbare Menge einer in Alkali unlöslichen Substanz zu erhalten, mußte diese Säure zirka 15 Stunden erhitzt werden. Eine Abspaltung von Kohlendioxyd, wie sie bisher in jedem untersuchten Falle zu beobachten gewesen war, konnte hiebei nicht konstatiert werden, scheint aber dennoch, wenn auch äußerst langsam, erfolgt zu sein, da nachträglich in dem in Alkali löslichen Teil des Destillates Phenol gefunden wurde. Die Ausbeute an in Alkali unlöslichem Produkt, einem gelben zähflüssigen Öle, welches sich der Hauptmenge nach als der Ester der untersuchten Säure erwies, variierte nach Dauer und Stärke des Erhitzens und betrug bei 18stündiger sehr starker Erhitzung zirka 17% des Ausgangsmaterials, wobei eine vollständige Verkohlung des im Destillationskölbchen verbleibenden Rückstandes eintrat.

Bei der Anissäure, die sich ebenfalls durch große Beständigkeit auszeichnete, konnte bei fortgesetztem Erhitzen ziemlich lebhafte Abspaltung von Kohlendioxyd wahrgenommen werden. Die Hauptmenge des in Alkali unlöslichen Destillates erwies sich dementsprechend als Anisol, welches bis zu einer Menge von 25% der ursprünglichen Substanz gefunden wurde, während zirka 5% dieser Partie des Destillates sich als Anissäuremethylester herausstellten. Eine zirka elfstündige Erhitzung scheint hier für die Ausbeute an in Alkali unlöslichem Produkte am günstigsten zu sein.

Wenn wir nun die Ergebnisse der Destillation der drei Monomethoxybenzoesäuren miteinander vergleichen, so zeigt es sich, daß die Esterbildung weitaus am raschesten und in relativ bester Ausbeute bei Orthostellung der Methoxylgruppe vor sich geht, während bei Meta- oder Parastellung diese Umlagerung sehr langsam und in sehr geringem Maße erfolgt, wobei sich die Metamethoxybenzoesäure im Vergleiche zur Parasäure als die noch beständigere erwies. Die Orthomethoxybenzoesäure zeigt überdies die Eigentümlichkeit, daß neben der offenbar bimolekularen Entstehung des Ätheresters auch die monomolekulare Bildung eines Oxyesters erfolgt, indem die Methylgruppe innerhalb des Moleküls vom Hydroxyl- zum Carboxylreste wandert.

Ein Vergleich zwischen der Methylsalicylsäure und der Trimethylgallussäure zeigt, daß die Orthostellung des Methoxyls weit mehr, als die große Zahl von nicht orthoständigen Methoxylgruppen die Esterbildung beschleunigt, daß aber die Ausbeute an dem durch bimolekulare Reaktion entstandenen Ester durch die größere Zahl, wie bereits erwähnt, günstiger gestaltet wird.

Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich, konnte in sämtlichen untersuchten Fällen die Entstehung des Methylesters der betreffenden Säure konstatiert werden.

Es blieb somit noch der Nachweis der entsprechenden entmethylierten Produkte übrig.

Bei den Monomethoxybenzoesäuren konnte die entmethylierte Substanz, sobald mit der Wanderung der Methylgruppe zugleich Abspaltung von Kohlendioxyd eintrat, nur Phenol sein. In der Tat wurde dieses in allen Fällen, wenn auch in kleinen, keineswegs adäquaten Mengen nachgewiesen.

Die geringe Quantität desselben scheint bei der orthosubstituierten Säure am wenigsten auffällig, da sich bei derselben zwar eine größere Menge in Alkali unlöslicher Substanz bildete, ein großer Teil dieser letzteren sich jedoch als Salicylsäuremethylester erwies, welcher seine Entstehung, wie erwähnt, offenbar einer intramolekularen Wanderung des Methyls verdankt, einem Vorgange also, der die Bildung eines zweiten Reaktionsproduktes nicht erfordert. Dementsprechend waren auch in diesem Falle neben dem Salicylsäure- und dem Methyl-

salicylsäuremethylester und geringen Mengen von Phenol weder erhebliche Quantitäten eines andern in Alkali löslichen Destillationsproduktes noch nennenswerte Rückstände im Destillationskölbchen zu bemerken.

Wenn nun bei den Monomethoxybenzoesäuren durch Untersuchung des in Alkali löslichen Anteiles des Destillates die Veränderungen, welche bei ihrer Destillation, respektive fortgesetzten Erhitzung über ihren Siedepunkt vor sich gehen, genügend aufgeklärt erscheinen, so ist dies keineswegs bei allen anderen untersuchten Säuren der Fall.

Bei der Dinitroanissäure konnte als Hauptbestandteil des in Alkali löslichen Destillates Dinitroparaoxybenzoesäure gefunden werden. Nach Farbe, Geruch und Aussehen ließ sich im Destillat der Nitroanissäure die Anwesenheit von Orthonitrophenol mutmaßen. Die aus der nitrohältigen und nitrofreien Trimethylgallussäure erhaltenen, in Alkali löslichen Substanzen waren, soweit sie sich nicht als unverändertes Ausgangsmaterial herausstellten, in zu geringer Menge vorhanden, um eine Isolierung und erfolgreiche Untersuchung zuzulassen.

Von der großen Anzahl der mit den verschiedenen Substanzen durchgeführten Destillationen sollen im allgemeinen nur diejenigen erwähnt werden, welche die beste Ausbeute an Ester ergaben. Nur in den Fällen, wo die Ergebnisse der Destillation je nach den Versuchsbedingungen stark variierten, wird dies in Form einer Tabelle zum Ausdruck gebracht werden.

Untersucht wurde Nitrotrimethylgallussäure, deren Bereitung noch besprochen werden wird, ferner die nach den bezüglichen Angaben der Literatur hergestellte Dinitroanissäure,[1] Nitroanissäure,[2] Trimethylgallussäure,[3] Methylsalicylsäure,[4] Metamethoxybenzoesäure,[5] sowie käufliche Anissäure.

[1] Salkowski und Rudolf, Berl. Ber., *10*, 1255 (1877).
[2] Salkowski, Liebig's Ann., *163*, 6 (1872).
[3] Graebe und Martz, Liebig's Ann., *340*, 219 (1905).
[4] Graebe, Liebig's Ann., *340*, 209 (1905).
[5] Graebe, Liebig's Ann., *340*, 211 (1905).

Zur Gewinnung der noch nicht bekannten Nitrotrimethylgallussäure wurde zunächst käuflicher Gallussäureäthylester durch Behandlung mit Dimethylsulfat und Ätzkali in den bisher noch nicht dargestellten Trimethylgallussäureäthylester übergeführt. Die Ausbeute betrug zirka 80% des Ausgangsmaterials. Dieser Ester erwies sich als in Wasser unlöslich und kristallisierte aus wenig verdünntem Alkohol in schönen blattförmigen weißen Kristallen, deren Schmelzpunkt bei 53 bis 57° C. (unkorr.) lag. Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz standen mit der Formel $C_6H_2(OCH_3)_3COOC_2H_5$ in guter Übereinstimmung.

I. 0·1285 *g* Substanz gaben 0·2814 *g* Kohlendioxyd und 0·0789 *g* Wasser.
II. 0·2133 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·8309 *g* Jodsilber.
III. 0·1875 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·7327 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)_3COOC_2H_5$
	I	II	III	
C	59·72	—	—	59·96
H	6·88	—	—	6·73
CH_3O	—	38·60	38·71	38·76
C_2H_5O	—	18·68	18·74	18·76

Der Trimethylgallussäureäthylester ergab, nach der von Hamburg[1] bei dem Methylester angegebenen Methode nitriert den Nitrotrimethylgallussäureäthylester in Form gelblicher Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol den konstanten Schmelzpunkt 68 bis 70° C. (unkorr.) zeigten. Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz stimmten mit der Formel $C_6H.NO_2(OCH_3)_3COOC_2H_5$ überein.

I. 0·2009 *g* Substanz gaben 8·5 *cm³* trockenen Stickstoff bei 20° C. und 735 *mm* Druck.
II. 0·2092 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·6774 *g* Jodsilber.

[1] Monatshefte für Chemie, *19*, 599 (1898).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H.NO_2(OCH_3)_3COOC_2H_5$
	I	II	
N.....	4·79	—	4·92
CH_3O	—	32·08	32·64
C_2H_5O	—	15·53	15·79

Die Verseifung dieses Esters lieferte die Nitrotrimethylgallussäure in nahezu theoretischer Ausbeute. Diese Säure ist in heißem Wasser und Benzol schwer, in Alkohol und Äther leicht löslich und zeigte nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol den konstanten Schmelzpunkt von 164° C. (unkorr.). Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz ergaben Werte, die mit der Formel $C_6H.NO_2(OCH_3)_3COOH$ in Übereinstimmung standen.

I. 0·2940 *g* Substanz gaben 13·6 *cm³* trockenen Stickstoff bei 20° C. und 748 *mm* Druck.

II. 0·2031 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·5564 *g* Jodsilber.

III. 0·1863 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·5122 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H.NO_2(OCH_3)_3COOH$
	I	II	III	
N	5·32	—	—	5·44
CH_3O....	—	36·18	36·31	36·20

Destillation der Nitrotrimethylgallussäure.

1·5 *g* der analysenreinen Säure wurden im Vakuum (17 *mm*) der Destillation unterzogen, wobei sich bei zirka 150° Innentemperatur eine ziemlich heftige Abspaltung von Kohlendioxyd wahrnehmen ließ. Bei 212 bis 217° gingen zähe dunkelgelbe Tropfen über. Das Destillat ergab, mit Kalilauge und Äther aufgenommen, 0·35 *g* in Alkali unlöslicher, gelblicher Kristalle. Die Menge dieses Produktes blieb, insolange bei den verschiedenen Versuchen die Dauer der Erhitzung vor dem Überdestillieren und die Stärke des Vakuums nur geringen Variationen unterworfen wurden, ziemlich konstant und betrug

23 bis 30% des Ausgangsmaterials, während beim Erhitzen unter Atmosphärendruck aus der geringen Menge des Destillates keine analysierbare Substanz isoliert werden konnte. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol zeigte das in Alkali unlösliche Destillationsprodukt den konstanten Schmelzpunkt 67 bis 68° C. (unkorr.) und gab, mit Nitrotrimethylgallussäuremethylester gemischt, einen Mischschmelzpunkt von 66·5 bis 68°. Zur Identifizierung mit dem Ester der destillierten Säure diente überdies die Methoxylbestimmung der vakuumtrockenen Substanz.

0·2039 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·7027 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H.NO_2(OCH_3)_3COOCH_3$
CH_3O.....	45·52	45·77

Das in Alkali lösliche Produkt, ein bald erstarrendes dunkles Öl, von dem ein intensiver Teergeruch ausging, betrug zirka 5% der Menge des Ausgangsmaterials, erwies sich aber als zu verunreinigt, um eine Analyse oder weitere Untersuchung überhaupt zu ermöglichen.

Destillation der Dinitroanissäure.

Dieselbe wurde im luftverdünntem Raume (zirka 12 *mm* Druck) durchgeführt, wobei die Innentemperatur zwischen 135 bis 202° schwankte, während unter lebhafter Abspaltung von Kohlendioxyd eine zähe dickflüssige Substanz überging. Die Menge des aus dem Destillate erhaltenen, in Alkali unlöslichen Teiles betrug zirka 22% des Ausgangsmaterials. Die Ausbeute blieb bei mehreren Destillationen, wobei bei schwächerem Vakuum eine entsprechend höhere Innentemperatur erzielt wurde, ziemlich konstant. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol konnte aus dem in Alkali unlöslichen Rohprodukte eine kleine Menge gelblicher nadelförmiger Kristalle erhalten werden, die den konstanten Schmelzpunkt 55 bis 61° C. (unkorr.) zeigten und sich als der

bisher unbekannte Dinitroanissäuremethylester erwiesen, wie dies die nachfolgende Methoxylbestimmung der im Vakuum getrockneten Substanz zeigte.

0·2142 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·3987 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(NO_2)_2OCH_3COOCH_3$
CH_3O	24·59	24·23

Aus der alkalischen Lösung wurde eine dunkelgelb gefärbte, pulvrige Substanz isoliert, die nach mehrfachem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol einen Zersetzungspunkt zeigte, der je nach den Versuchsbedingungen zwischen 230 bis 240° C. variierte. Trotz dieser Differenz des Zersetzungspunktes und Unterschiede in der Farbe gaben die Substanzen verschiedener Darstellung nach dem Trocknen bei 100° bei den Analysen übereinstimmende Resultate, die der Formel der Dinitroparaoxybenzoesäure entsprachen.[1]

I. 0·1362 *g* Substanz gaben 0·1836 *g* Kohlendioxyd und 0·0290 *g* Wasser.
II. 0·1490 *g* Substanz gaben 15·3 *cm³* trockenen Stickstoff bei 19° C. und 746 *mm* Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_2(NO_2)_2OHCOOH$
	I	II	
C	36·77	—	36·82
H	2·38	—	1·77
N	—	11·84	12·31

[1] Salkowski, Liebig's Ann., *163*, 37 (1872) beschreibt die Substanz als hellgelb, beziehungsweise hellbronze gefärbt und gibt den Zersetzungspunkt 235 bis 237° an. Jackson und Ittner, Am., *19*, 33 konnten sowohl nach einer neuen Methode, als auch nach der von Salkowski die Substanz weiß erhalten mit dem Zersetzungspunkt 245 bis 246°.

Destillation der Nitroanissäure.

Zur Darlegung des Verhaltens dieser Säure möge nachstehende Tabelle dienen:

	Druck	Dauer der Erhitzung in Stunden	Innentemperatur in Celsiusgraden[1]	Destillat in Prozenten der Ausgangssubstanz		
				Gesamtmenge	in Alkali unlöslich	in Alkali löslich
I	Atmosphärischer Druck	1/4	200—205	4	—	—
II		1	140—184	0·3	—	—
III	Atmosphärischer Druck, abdestilliert bei 19 *mm*	1 1/4	125—152	32	9	23
IV	zirka 40 *mm*	1 1/2	151	65	40	25
V		1	138—200	55	25	30
VI	zirka 40 *mm*, abdestilliert bei 26 *mm*	1	139—250	35	23	12
VII	25 *mm*	1 1/4	142—244	99	23	76[2]
VIII	14 *mm*	2	120—230	99	4	95[2]

Wie hieraus zu ersehen, war die Zersetzung der Substanz bei Luftdruck eine so weitgehende, daß keine faßbaren Produkte isoliert werden konnten. Bei Anwendung eines sehr guten Vakuums ging die Substanz hingegen nahezu unzersetzt über. Bei schwächerem Vakuum und Erhitzung unter Rückfluß konnte ein teilweise in Alkali unlösliches Destillat erhalten werden, dessen Menge mit steigender Temperatur jedoch stark abnahm. Die in Alkali unlösliche Substanz zeigte nach mehrfachem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol den

[1] Die Temperaturangaben erheben keinen Anspruch auf Genauigkeit, sondern sollen lediglich als Vergleichsbasis dienen.

[2] Unveränderte Nitroanissäure.

konstanten Schmelzpunkt von 109 bis 110° C. (unkorr.), welcher mit dem von Auwers[1] für Nitroanissäuremethylester gefundenen übereinstimmte, und erwies sich hiedurch, sowie durch die Analyse der vakuumtrockenen Verbindung als der Ester der destillierten Säure.

0·2115 *g* Substanz gaben 0·3921 *g* Kohlendioxyd und 0·0782 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3NO_2OCH_3COOCH_3$
C	50·56	51·15
H	4·14	4·30

Seltsamer Weise lieferte die Methoxylbestimmung durchaus keine mit der Formel übereinstimmenden Zahlen, sondern ergab statt 29% nur 19%.[2] Erst die kombinierten Methoxyl- und Stickstoffmethylbestimmungen nach Herzig und H. Meyer lieferten mit der Formel ziemlich übereinstimmende Zahlen.

I. 0·1877 *g* Substanz gaben in Summe 0·4222 *g* Jodsilber.
II. 0·1923 *g* Substanz gaben in Summe 0·4432 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_3NO_2OCH_3COOCH_3$
	I	II	
CH_3O	29·71	30·44	29·39

Durch die Verseifung von 0·23 *g* dieses Esters konnten zirka 0·2 *g* Nitroanissäure (Schmelzpunkt 184 bis 190° C.) wiedergewonnen werden.

Aus dem in Alkali löslichen Teile des Destillates wurde neben unveränderter Nitroanissäure, deren Menge gemäß der Dauer und Intensität der Erhitzung und des Vakuums variierte, in einzelnen Fällen ein Zersetzungsprodukt isoliert, welches aus heißem Wasser in gelblichen feinen seidenartigen Nadeln kristallisierte, einen undeutlichen Schmelzpunkt von 40 bis 60°

[1] Berl. Ber., *30*, 1477 (1897).

[2] Analoge Beobachtungen wurden bereits gemacht von Moldauer, Monatshefte für Chemie, *17*, 470 (1896); Weidel und Pollak, Monatshefte für Chemie, *18*, 369 (1897).

zeigte und durch Farbe, Geruch und Aussehen auf Orthonitrophenol hinwies. Die geringe Menge der Substanz ließ eine weitere Untersuchung nicht zu.

Destillation der Trimethylgallussäure.

Die durch Verseifung des Trimethylgallussäuremethyl-, respektive äthylesters erhaltene Säure wurde bei Atmosphärendruck unter Rückfluß $4^1/_4$ Stunden über ihren Siedepunkt erhitzt, wobei die Innentemperatur bis auf 215° stieg und schwache Kohlensäureabspaltung deutlich wahrnehmbar war. Bei einem Vakuum von 15 *mm* wurde sodann die Substanz bei 170 bis 195° überdestilliert. Die Ausbeute an Destillat betrug aus 4 *g* 2·7 *g*, wovon sich 2·21 *g* als ein in Alkali unlösliches Produkt vom Schmelzpunkt 79 bis 82° erwiesen.

Dieses zeigte bereits nach einmaligem Umkristallisieren aus wenig verdünntem Alkohol den genauen Schmelzpunkt 81° C. (unkorr.)[1] des Trimethylgallussäuremethylesters, mit dessen Formel auch die Methoxylbestimmung der vakuumtrockenen Substanz übereinstimmte.

0·1635 *g* Substanz geben 0·6696 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)_3COOCH_3$
CH_3O	54·10	54·89

Der in Alkali lösliche Teil des Destillates, der in einer Menge von rund 10% gefunden wurde, enthielt unveränderte Trimethylgallussäure und Spuren einer dunkel gefärbten, intensiv nach Phenol und Teer riechenden flüssigen Substanz, die keine Analyse ermöglichten.

Destillation der Methylsalicylsäure.

Wie die nachstehende Tabelle zeigt, lieferte die Destillation dieser Säure je nach den Modalitäten, unter denen sie durchgeführt wurde, recht verschiedene Resultate. Wie ersichtlich

---

[1] Will, Berl. Ber., *21*, 2022 (1888).

und im theoretischen Teil bereits erwähnt, geht die Methylsalicylsäure im Vakuum selbst nach andauernder Erhitzung unzersetzt über, während bei Atmosphärendruck eine sehr weitgehende Zersetzung erfolgt.

	Druck	Dauer in Stunden	Innentemperatur in Celsiusgraden	Destillat in Prozenten der Ausgangssubstanz		
				Gesamtmenge	in Alkali unlöslich	in Alkali löslich
I	12 bis 16 *mm*	3/4	140—188	zirka 90[1]	—	—
II	12 *mm*	2	140—182		—	—
III	Atmosphärischer Druck	1/2	240—245	76	56	10
IV		1	200—240	49	39	7
V	Atmosphärischer Druck, abdestilliert bei 12 *mm*	2 1/4	220—242	82	57	11

Die in Alkali unlösliche Substanz wurde nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers einer fraktionierten Destillation unterworfen. Hiebei gingen über:

Von 3·21 *g* bei 210 bis 220° 0·74 *g (a)*,
» 220 bis 235° 0·90 *g (b)*,
» 235 bis 260° 1·56 *g (c)*.

Diese Fraktionen wurden getrennt verseift und die alkalischen Flüssigkeiten mit Äther ausgeschüttelt. Aus den ätherischen Extrakten konnten keine nennenswerten Mengen in Alkali unlöslicher Produkte erhalten werden. Hierauf wurden die alkalischen Lösungen angesäuert, von den abgeschiedenen Säuren abfiltriert und aus den Filtraten weitere Mengen von

[1] Unveränderte Methylsalicylsäure.

Säure durch Ausschütteln mit Äther gewonnen. Die aus der Fraktion *(a)* direkt abgeschiedene Substanz (0·12 *g*) zeigte ohne weiteres Umkristallisieren den Schmelzpunkt der Salicylsäure (156° C.) und gab bei der Methoxylbestimmung, wie zu erwarten, ein negatives Resultat. Die aus der Fraktion *(c)* ausgefällte Säure (0·91 *g*) zeigte den undeutlichen Schmelzpunkt von 81 bis 92°, welcher auf ein Gemisch von Methylsalicyl- und Salicylsäure hindeutete, und gab, im Vakuum getrocknet, eine dementsprechende Methoxylzahl.

0·1953 *g* Substanz lieferten nach Zeisel 0·2590 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4OCH_3COOH$
CH_3O	17·51	20·40

Auch die mittlere Fraktion *(b)* erwies sich auf Grund des Schmelzpunktes als ein Gemisch von Methylsalicyl- und Salicylsäure. Die aus den Filtraten erhaltenen Substanzen waren in geringer Menge vorhanden, und mehr oder minder stark verunreinigt.

Wie ersichtlich, konnte Anisol in dem in Alkali unlöslichen Teile des Gesamtdestillates nicht nachgewiesen werden. Die Untersuchung der Verseifungsprodukte desselben zeigte vielmehr das Vorhandensein von Methylsalicylsäuremethylester und Salicylsäuremethylester.

Der in Alkali lösliche Teil des bei Atmosphärendruck erhaltenen Destillates enthielt Spuren von Phenol, bestand aber ansonsten aus unveränderter Methylsalicylsäure, deren Menge zwar variierte, aber 15% nicht überstieg.

Destillation der Metamethoxybenzoesäure.

Bei 18stündigem Erhitzen der Säure unter Atmosphärendruck, wobei die Innentemperatur zirka 240° betrug, bestand das Destillat aus einigen Tropfen gelben Öles. Der in Alkali unlösliche Anteil desselben, zirka 17% der Menge der ursprünglichen Säure, bildete eine gelbliche Flüssigkeit, deren Hauptbestandteil bei 260 bis 300° siedete. Das Vorhandensein des Metamethoxybenzoesäuremethylesters in derselben wurde durch seine Überführung in die entsprechende Säure (beob-

achteter Schmelzpunkt 103 bis 105° C., angegeben 106 bis 107°[1] nachgewiesen. Die Menge des Verseifungsproduktes zeigte, daß das Öl der Hauptsache nach der Ester der genannten Säure war. Zur Identifizierung der zurückgewonnenen Säure diente noch die Methoxylbestimmung der vakuumtrockenen Substanz.

0·2022 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·3078 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4OCH_3COOH$
CH_3O	20·10	20·40

Die über 300° siedende Fraktion des in Alkali unlöslichen Produktes wurde ebenfalls verseift und ergab eine nach Phenol riechende Substanz vom Schmelzpunkt 90 bis 95° C., offenbar verunreinigte Metamethoxybenzoesäure.

Der in Alkali lösliche Teil des Destillates betrug zirka 12% der ursprünglichen Substanz und erwies sich als verunreinigte, sonst aber unveränderte Ausgangssubstanz. Der Rückstand im Kölbchen war relativ bedeutend und völlig verkohlt.

Destillation der Anissäure.

	Druck	Dauer der Erhitzung in Stunden	Innentemperatur in Celsiusgraden	Destillat in Prozenten der Ausgangssubstanz		
				Gesamtmenge	in Alkali unlöslich	in Alkali löslich
I	20 *mm*	$1^1/_2$	120—189	86	—	86[2]
II	Atmosphärischer Druck	$1^3/_4$	188—294	72	8	64[2]
III	Atmosphärischer Druck überdestilliert bei 90 *mm*	4	131—300	48	26	22[2]
IV	Atmosphärischer Druck	11	180—270	34	34	—

[1] Hübner, Monatshefte für Chemie, *15*, 721 (1894); Oppenheim und Pfaff, Berl. Ber., *8*, 887 (1875).

[2] Mit Phenol verunreinigte, unveränderte Anissäure.

Der in Alkali unlösliche Anteil wurde einer fraktionierten Destillation unterworfen, bei welcher die Hauptmenge zwischen 150 bis 160° überging. Diese erwies sich nach dem Siedepunkt und dem Geruche als Anisol. Die zwischen 255 bis 260° übergehende Flüssigkeit erstarrte zu stark aromatisch riechenden schönen blattförmigen Kristallen vom konstanten Schmelzpunkt 45° C. (unkorr.), welche sich sowohl durch diesen als auch durch ihren Siedepunkt 255° C.[1] und durch die Methoxylbestimmung der vakuumtrockenen Substanz als Anissäuremethylester herausstellten.

0·1612 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·4532 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4OCH_3COOCH_3$
CH_3O.....	37·14	37·36

Der in Alkali lösliche Anteil bestand, wie bereits in der Tabelle zum Ausdruck gebracht, aus unveränderter, mit Phenol verunreinigter Anissäure.

---

[1] Ladenburg und Fitz, Liebig's Ann., *141*, 252 (1867).

IV	Absorptionsbutter Dutch	11	180–210	34	34	—
III	Absorptionsbutter Dutch, unverdünnter Bd 80 mm	4	131–300	16	26	82+
II	Absorptionsbutter Dutch	Ti_4	186–284	72	8	64+
I	80 mm	Ti_4	130–188	46	—	80+
	Dutch					

Über Karnin und Inosinsäure

(I. Mitteilung)

von

F. Haiser und **F. Wenzel.**

Aus dem Privatlaboratorium Scheibbs und dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Dezember 1907.)

Als Karnin bezeichnete Weidel[1] eine organische Base, welche er 1871 aus Liebig's Fleischextrakt in der folgenden Weise isolierte: Das mit Wasser verdünnte Extrakt wurde zunächst mit Barythydrat von Phosphaten etc. befreit und dann mit basischem Bleiacetat ausgefällt. Unter den ausgeschiedenen Bleiverbindungen befindet sich auch das Karninblei, welches in heißem Wasser löslich ist und daher durch Auskochen des gewaschenen Bleiniederschlages mit Wasser von den übrigen Verbindungen getrennt werden kann. Die wässerige Lösung wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff und Filtrieren von Blei befreit und stark konzentriert. Es scheidet sich dann beim Erkalten das Karnin in Form eines krümlichen, noch sehr gefärbten Kristallschlammes ab, welcher nach dem Umkristallisieren mit Tierkohle in kreideweißen Drusen und krümlichen Gruppen äußerst kleiner, mikroskopischer, unregelmäßig begrenzter Kristalle ausfällt und bei weiterem Umkristallisieren die Zusammensetzung nicht ändert. Den Gehalt des Fleischextraktes an Karnin schätzt Weidel nach der Menge des erhaltenen Rohproduktes auf etwa 1%.

---

[1] Ann. der Chemie, *158*, 356 (1871).

Bald nachher wurde das Karnin von Schützenberger[1] in der Hefe und von Pouchet[2] im Harn aufgefunden.

1883 haben es Kruckenberg und Wagner[3] unternommen, Weidel's Arbeit zu kontrollieren; sie konnten Weidel's Resultate nur bestätigen, haben sie jedoch mehrfach ergänzt, indem sie das Karnin besser charakterisierten und namentlich angaben, daß es sich bei 230° zu bräunen beginnt und bei 239° vollständig verkohlt. Sie haben das Karnin nicht allein aus Fleischextrakt, und zwar in einer Ausbeute von 1 bis 2 *g* pro Pfund — und auch weniger — erhalten, sondern auch aus Froschfleisch und dem Fleische von Süßwasserfischen.

Balke[4] konnte es aus Pferdefleisch isolieren und hat es gemeinsam mit einigen anderen Xanthinbasen zuerst in Form der Kupferoxydulverbindungen durch Anwendung von Fehling'scher Lösung und Hydroxylamin abgeschieden und nach Überführung in die Bleiverbindungen von den übrigen getrennt.

E. v. Lippmann[5] endlich ist es gelungen, dasselbe unter den stickstoffhaltigen Bestandteilen des Saftes der Zuckerrübe aufzufinden.

Mit Rücksicht auf Zahl und Namen der Forscher, welche das Karnin in Händen hatten, konnte man zunächst keinesfalls daran zweifeln, daß dem Karnin die mehrfach bestätigte Formel $C_7H_8N_4O_3$ oder doch ein Multiplum derselben tatsächlich zukommt, und da Weidel bereits beobachtet hat, daß bei der Behandlung von Karnin mit Salpetersäure oder Bromwasser Hypoxanthin (Sarkin) $C_5H_4N_4O$ entsteht, mußte es als eine leichte Aufgabe erscheinen, die Konstitution des Karnins zu ermitteln, was ja auch bereits versucht worden ist. Merkwürdigerweise aber wurde die Erreichung dieses Zieles bisher nur auf synthetischem Wege angestrebt. Schmidt und

---

[1] Bull. soc. chim. (2), *21*, 217 (1874).

[2] S. Pouchet, Contributions à la connaissance des matières extractives de l'urine. Paris, 1880.

[3] Journ. für prakt. Chemie (2), *47*, 553.

[4] Sitzungsber. der med.-physik. Gesellsch. zu Würzburg, 1883, 58.

[5] Ber. der deutschen chem. Gesellsch., *29*, 2650.

Pressler[1] hielten es für möglich, daß das Karnin ein Oxytheobromin sein könnte und gingen daran, ein solches aufzubauen; sie haben aber ihre Versuche abgebrochen, um nicht mit E. Fischer, der damals in der Puringruppe arbeitete, zu kollidieren. Die Annahme, daß das Karnin ein Oxytheobromin sei, hatte allerdings wenig Wahrscheinlichkeit für sich, da, wie eben erwähnt, das Karnin durch Oxydation in das sauerstoffärmere Hypoxanthin übergeht. Weidel hat auch bereits darauf hingewiesen, daß das Karnin von Hypoxanthin sich um die Bestandteile der Essigsäure unterscheidet:

$$C_7H_8N_4O_3 = C_5H_4N_4O + C_2H_4O_2$$

und Kruckenberg und Wagner haben versucht, Hypoxanthin und Essigsäure zu vereinigen, obgleich sie es mit Rücksicht auf die Alkalibeständigkeit des Karnins für unwahrscheinlich hielten, daß dieses eine Verbindung des Hypoxanthins mit Essigsäure sein könnte.

Im Hinblick auf die im vorstehenden ausgeführte Sachlage hatten wir nun den Entschluß gefaßt, zu versuchen, die Konstitution des Karnins auf analytischem Wege aufzuklären, konnten aber doch nicht widerstehen, zunächst einen Versuch auszuführen, der uns möglicherweise leicht und rasch zum Ziele führen könnte. Wir hatten bereits festgestellt, daß das Karnin, welches nach den Angaben von Balke und nach unseren eigenen Beobachtungen Fehling'sche Lösung nicht reduziert, durch Kochen mit Salzsäure in Hypoxanthin und in einen Syrup zerfällt, der nach Entfernung des Hypoxanthins beim Erwärmen mit Fehling'scher Lösung rotes Kupferoxydul zur Ausscheidung bringt. Es schien daher, abgesehen von physiologischen Momenten, sehr leicht möglich, daß die Spaltung des Karnins durch Säureeinwirkung eine hydrolytische sei im Sinne der Gleichung:

$$C_7H_8N_4O_3 + H_2O = C_5H_4N_4O + C_2H_6O_3$$

und daß neben Hypoxanthin Glykolaldehyd zunächst in der Orthoform entsteht. Unter dieser Voraussetzung mußte das

---

[1] Ann. der Chemie, *217*, 302.

Karnin mit Rücksicht darauf, daß es selbst nicht reduziert, optisch aktiv sein, was sich in der Tat bestätigte. Es erübrigte nun bloß, den Glykolaldehyd als solchen zu charakterisieren. Durch Kochen mit essigsaurem Phenylhydrazin wurde auch ein Osazon erhalten, welches den Schmelzpunkt 163° hatte, sich jedoch mit dem einerseits aus Formaldehyd, andrerseits aus Glykolaldehyd zum Vergleiche dargestellten Glyoxalosazon keineswegs identisch erwies.

Auch an der Inosinsäure haben wir zur selben Zeit, als dies beim Karnin geschah, optische Aktivität und die Entstehung eines Osazons vom Schmelzpunkte 163° konstatiert, was bei dem Umstande, daß beide Substanzen bei der Spaltung Hypoxanthin geben, eine genetische Beziehung zwischen ihnen nicht unmöglich erscheinen ließ. Wir wandten uns zunächst dem einfacheren der beiden Stoffe, dem Karnin, zu und richteten in erster Linie unser Augenmerk auf die Gewinnung einer möglichst reinen Substanz.

Das Extrakt, welches wir zu unseren Versuchen verwendeten, war Liebig's Frey Bentos Fleischextrakt. In dem sogenannten Armour's Fleischextrakt aus Chicago konnten weder Inosinsäure noch Karnin auch nur in Spuren aufgefunden werden.

Darstellung des Karnins.

Die Darstellung des Karnins erfolgte zunächst ganz nach Weidel's Vorschrift. Da die Flüssigkeit nach dem Ausfällen mit Barythydrat stets stark alkalisch und dem Geruche nach ammoniakalisch ist, so fällt mit basischem Bleiacetat neben zahlreichen anderen Verbindungen sowohl Inosinsäure als auch Karnin aus. Das Bleisalz der Inosinsäure ist in heißem Wasser unlöslich, das des Karnins dagegen löslich. In früher beschriebener Weise wurde aus den löslichen Bleiverbindungen durch Schwefelwasserstoff das Blei entfernt und zur Kristallisation eingedampft. Hiebei tritt, wie Weidel bemerkt, nur manchmal Kristallisation von Karnin ein, was von den wechselnden Mengen Kochsalz abhängt, die im Fleischextrakt vorhanden sind, indem durch Vermittlung von Chlorblei in die schließlich resultierende Karninlösung verschiedene Mengen

von Chlorwasserstoff gelangen, die zur Bildung von leicht löslichem Karninchlorhydrat Veranlassung geben. Wir konnten hier stets größere Mengen von Karnin erhalten, wenn vor dem Konzentrieren der entbleiten Lösung die Salzsäure durch Ammoniak gebunden wurde. Auch die Inosinsäure kann aus den in heißem Wasser unlöslichen Bleiverbindungen gewonnen werden; doch hat sich diese Methode der Aufarbeitung des Fleischextraktes einerseits wegen der nötigen, lang andauernden Erhitzung der unbeständigen Verbindungen auf die Siedetemperatur des Wassers, andrerseits wegen der Komplikation des Verfahrens weniger vorteilhaft erwiesen als die folgende, bei weiteren Darstellungen von uns stets benützte Arbeitsweise.

Das Extrakt wird in zirka 5 Teilen warmen Wassers von ungefähr 40° gelöst und Barythydrat zugesetzt, bis kein Niederschlag erfolgt. Man scheue sich nicht davor, daß im Filtrate Baryt erscheint, sondern setze so lange Baryt zu, als im Filtrate noch ein Niederschlag entsteht. Es wird hiebei aus so verdünnter Lösung weder Inosinsäure noch Karnin gefällt, was bei Inosinsäure wenigstens in konzentrierterer Lösung der Fall wäre. Nach dem Absaugen des Barytniederschlages, der übrigens nach dem Auswaschen mit heißem Wasser nur Spuren von organischen Substanzen enthält, wird die stark alkalische Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisiert. Sodann wird in der Kälte mit Bleiessig ausgefällt, indem man so lange davon zusetzt, bis eben kein Niederschlag mehr entsteht. Ein Überschuß ist zu vermeiden, da dieser lösend auf den Niederschlag wirkt. Aus dem mit kaltem Wasser gut ausgewaschenen Niederschlage gewinnt man nach Zerlegung mit Schwefelwasserstoff in der Kälte, Aufkochen mit Baryumcarbonat und Einkochen des Filtrates im Vakuum den inosinsauren Baryt, und zwar etwa 5 bis 6 *g* aus einem Pfund Fleischextrakt. Die Ausbeute hängt ganz von der Frische desselben ab; aus alten dunkelbraunen Sorten wurde oft nicht die Spur gewonnen, aus ganz frischen hellgelben dagegen 7 *g*.

Das Filtrat von der Bleiessigfällung wird mit Ammoniak versetzt, wobei abermals ein Bleiniederschlag entsteht, der das Karnin enthält. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem

Wasser gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Dies kann in der Hitze vorgenommen werden, geschieht jedoch zweckmäßiger auch in der Kälte, damit etwa entstandene freie Säuren keine Zersetzung hervorrufen. Noch vor dem Abfiltrieren des Bleisulfids werden die Säuren mit Baryumcarbonat neutralisiert, hierauf wird filtriert und zum Sirup eingedampft. Nach dem Impfen mit Karninkristallen oder nach 24stündigem Stehen kommt die ganze Masse zur Kristallisation. Die Kristalle werden abgesaugt, kalt gewaschen und drei- bis viermal unter Eindampfen mit wenig Tierkohle aus Wasser umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt ebenfalls 5 bis 6 *g* pro Pfund frischen Fleischextraktes.

Eigenschaften des Karnins.

Das so gewonnene Karnin gleicht ganz und völlig der Beschreibung nach dem Weidel'schen Präparat. Es ist ein krümlicher Kristallschlamm, erscheint nach dem Trocknen kreidig und glanzlos und färbt sich entsprechend den Angaben von Kruckenberg und Wagner bei 230° braun, um bei höherer Temperatur zu verkohlen. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem leichter löslich, in Alkohol und in Äther ist es nahezu unlöslich. Der Bleiessigniederschlag ist in der Hitze löslich in Wasser, was übrigens auch von dem des Hypoxanthins gilt. Der voluminöse Silberniederschlag scheint in Ammoniak unlöslich; tatsächlich ist ein Teil desselben ammoniaklöslich, wie im späteren angeführt werden wird.

Dieses Karnin wurde weiterhin 14mal umkristallisiert und nach je zwei bis drei Kristallisationen analysiert. Hiebei ergaben sich Werte, die den von der Formel $C_7H_8N_4O_3$ geforderten sich einigermaßen nähern:

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_7H_8N_4O_3$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	42·85	44·04	43·98	44·80	44·14
H	4·08	4·37	3·86	3·23	3·90
N	28·57	27·71	28·40	28·99	27·70

Da die Differenzen in den aus den Analysen berechneten Prozentzahlen weit über die Analysenfehler hinausgehen und durch weiteres Umkristallisieren die Erreichung einer vollständigen Konstanz der Werte nicht zu erwarten war, gingen wir daran, die Reinigung der Substanz auf anderen Wegen zu versuchen und wollten zunächst das Chlorhydrat hiefür benützen.

Proben von zwei Kristallisationen, die starke Abweichung voneinander im Stickstoffgehalte zeigten, wurden in heißer, verdünnter Salzsäure gelöst, das ausgeschiedene Chlorhydrat umkristallisiert und die Base durch Ammoniak wieder in Freiheit gesetzt. Es zeigte sich jedoch bald, daß bei dieser Behandlung reines Hypoxanthin entstanden war. Die Schwerlöslichkeit in Wasser hatte zugenommen, beim Erhitzen trat bei 230° keine Braunfärbung mehr ein und auch sonst zeigte die Substanz alle Eigenschaften des reinen Hypoxanthins. Die Analyse der aus jeder der beiden Proben erhaltenen Base ergab die folgenden, gleichfalls auf Hypoxanthin stimmenden Zahlen:

I. 0·1357 *g* Substanz gaben 51·0 cm^3 feuchten Stickstoff bei 23° und 739 *mm* Barometerstand.

II. 0·1051 *g* Substanz gaben 39·6 cm^3 feuchten Stickstoff bei 22° und 736 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_5H_4N_4O$
	I.	II.	
N	41·28	41·32	41·17

Da wir auf diese Weise zum Chlorhydrat des Karnins nicht gelangt waren, dasselbe aber mehrfach beschrieben ist, haben wir, um die Wirkung der Salzsäure möglichst abzuschwächen, $^1/_2$ *g* Karnin in der berechneten Menge Normalsalzsäure bei einer Temperatur von 50° gelöst und die Flüssigkeit ohne weitere Erwärmung im Vakuum eingedunstet. Von der aus dem Chlorhydrat durch Ammoniak zurückgewonnenen Base wurde eine Stickstoffbestimmung gemacht mit dem folgenden Ergebnisse:

0·0999 *g* Substanz gaben 29·0 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 22° und 740 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für Karnin	Berechnet für Hypoxanthin
N	32·14	28·57	41·17

Es hat also diese äußerst vorsichtige Behandlung des Karnins mit Salzsäure auch bereits ein Steigen des Stickstoffgehaltes verursacht. Die gleiche Empfindlichkeit zeigte das Karnin auch bei dem Versuche zur Darstellung eines Goldsalzes; selbst bei der größten Vorsicht konnte nur das

Hypoxanthin-Goldchlorid

erhalten werden. Es wurde bei einem Versuche das Karnin unter Eiskühlung in Salzsäure gelöst, Goldchlorid zugesetzt und die Lösung im Vakuum über Schwefelsäure verdunsten gelassen. Das Golddoppelsalz schied sich in Form wohlausgebildeter, glänzender Prismen und Nadeln aus, die in Wasser ziemlich schwer löslich waren. Die Analyse derselben ergab:

I. 0·1765 *g* Substanz (bei 100° getrocknet) lieferten nach dem Glühen mit Kalk 0·2148 *g* Chlorsilber.

II. 0·1457 *g* Substanz gaben 0·0598 *g* Asche (Gold).

Aus einer anderen Darstellung:

III. 0·0740 *g* Substanz (bei 100° konstant) gaben 0·0308 *g* Asche.

In 100 Teilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	Berechnet für $C_5H_4N_4O\,HClAuCl_3$
Cl	30·10	—	—	30·00
Au	—	41·05	41·62	41·42

Daß tatsächlich Hypoxanthin-Goldchlorid vorliegt, wurde weiters auch dadurch bewiesen, daß ein Teil des Goldsalzes mit Schwefelwasserstoff in der Kälte zerlegt und die filtrierte Lösung nach dem Neutralisieren mit Ammoniak eingedampft

wurde. Die ausgeschiedene organische Substanz wurde getrocknet und auf den Zersetzungspunkt des Karnins (230°) geprüft; sie blieb jedoch bis 260° ungefärbt. Schließlich lieferte die aus dem Golddoppelsalz abgeschiedene Base auch kein Acetylprodukt, während das Karnin, wie später ausführlich beschrieben, ein solches entstehen läßt. Die goldchloridhaltige Mutterlauge vom Hypoxanthin-Goldchlorid wurde gleichfalls mit Schwefelwasserstoff von Gold befreit und hinterließ nach dem Filtrieren und Eindampfen einen schwach gelb gefärbten Sirup, der Fehling'sche Lösung reduzierte, ein weiterer Beweis dafür, daß eine Zersetzung des Karnins eingetreten war.

Es schien wohl möglich, daß beim Versetzen einer Lösung von salzsaurem Karnin mit Goldchlorid sich ein Karnin-Goldchlorid bildet, da hiebei sofort die Ausscheidung einer Verbindung eintritt; jedenfalls aber ist das Karnin-Goldchlorid so unbeständig, daß es sich in kurzer Zeit sichtlich verändert und in Hypoxanthin-Goldchlorid übergeht.

Auf die Analyse des gleichfalls dargestellten Platindoppelsalzes, welches im Aussehen mit den vorliegenden Beschreibungen wohl übereinstimmte, haben wir mit Rücksicht auf die vorstehenden Resultate verzichtet.

Dieser Empfindlichkeit gegen Säuren steht eine außerordentliche Unempfindlichkeit gegen Basen gegenüber. Es konnte das Karnin mit Ammoniak, Barythydrat oder Kalilauge gekocht werden, ohne daß ein Steigen im Stickstoffgehalt eintrat. Es wurden aus diesem Grunde Versuche angestellt, Verbindungen des Karnins mit Basen zu seiner Reinigung zu benützen; von denselben seien das Lithium-, Natrium- und Baryumsalz erwähnt, welche äußerst zerfließlich sind und nur mit großen Verlusten umkristallisiert werden können. Sie sind wohl in Alkohol unlöslich, konnten aber trotzdem nicht zur Reinigung des Karnins mit Vorteil verwendet werden.

Inosin.

Die früher angeführten Differenzen in den Analysenresultaten, die an den Proben aus verschiedenen Karninkristallisationen zu Tage traten, im Vereine mit der Beobachtung, daß bei Auflösung des Karnins in heißem Wasser sich ein Teil

leichter löst als der Rest, veranlaßten uns, eine Reinigung des Karnins durch Extraktion mit kaltem Wasser zu versuchen.

1 *g* Karnin wurde zu wiederholten Malen mit je 200 cm^3 kalten Wassers verrieben und die filtrierte Lösung eingedampft. Bei dem Konzentrieren schied sich nur eine sehr geringe Menge eines schwer löslichen Körpers am Rande der Flüssigkeit in Form dünner, matt weißer Linien aus, während eine größere Menge eines leicht löslichen Stoffes beim Verdunsten der letzten Wasserreste zu einer durchscheinenden, strahligkristallinischen Masse erstarrt. Diese konnte aus Alkohol umkristallisiert werden und zeigte den unscharfen Schmelzpunkt von 215° unter gasiger Zersetzung und darauffolgender Braun- und Schwarzfärbung, die bei 220° vollendet ist. Mit Rücksicht darauf, daß die Zusammensetzung der neuen Substanz es als wahrscheinlich erscheinen läßt, daß sie und die Inosinsäure aus der gleichen Muttersubstanz durch Abbau entstanden sein dürften, nennen wir dieselbe Inosin. Auch durch Methylalkohol kann die neue Substanz aus dem Karnin extrahiert werden; doch gelang es nach keinem der beiden Verfahren, das Produkt völlig frei von dem schwer löslichen Hypoxanthin zu erhalten. Dagegen fanden wir in der

Acetylierung des Karnins

eine ausgezeichnete Methode zur Abtrennung des Inosins aus dem Karnin.

1 *g* Karnin wurde unter Zugabe eines Körnchens Natriumacetat mit Essigsäureanhydrid einmal aufgekocht und letzteres dann im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Chloroform extrahiert, das Ungelöste nochmals in gleicher Weise acetyliert und wieder mit Chloroform extrahiert. Die Chloroformextrakte wurden vereinigt und 24 Stunden stehen gelassen, damit die Spuren von Hypoxanthin, welche in Lösung gegangen waren oder in der Flüssigkeit suspendiert blieben, Gelegenheit hatten, sich vollständig abzuscheiden. Es wurde sodann filtriert, bis zur Trocknis abdestilliert und aus absolutem Alkohol unter Anwendung von Tierkohle umkristallisiert. Die Substanz schied sich aus der alkoholischen Lösung beim Erkalten in prächtigen, seidenglänzenden Nadeln aus, die

sofort rein waren und selbst nach viermaligem Umkristallisieren ihren Schmelzpunkt nicht änderten. Der Schmelzpunkt liegt bei 236°, ist jedoch unscharf, da bei dieser Temperatur Braunfärbung eintritt unter beginnender Zersetzung. Die Substanz ist in der etwa 50fachen Menge absoluten Alkohols löslich und fällt beim Abkühlen fast vollständig heraus. War die Lösung des Acetylproduktes sehr verdünnt und erfolgte das Abkühlen langsam, so schied sich dasselbe in diamantglänzenden Kristallen, die zuweilen zu Drusen vereinigt waren, am Boden des Gefäßes ab. In Chloroform ist die Substanz sehr leicht, in Tetrachlorkohlenstoff dagegen sehr schwer löslich.

Die Analysen stimmen annähernd auf ein Triacetylinosin:

I. 0·1064 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 14·0 *cm³* feuchten Stickstoff bei 20° und 732 *mm* Druck.

II. 0·1010 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 13·1 *cm³* feuchten Stickstoff bei 20° und 739 *mm* Druck.

III. 0·2755 *g* Substanz, bei 100° konstant, ergaben bei der Verbrennung 0·4970 *g* Kohlensäure und 0·1136 *g* Wasser.

IV. 0·1505 *g* Substanz wurden mit 20 *cm³* Barytlauge (1 *cm³* enthielt 0·0099 *g* Baryumhydroxyd) eine Viertelstunde lang gekocht und mit $^1/_{10}$ n.-Salzsäure unter Anwendung von Lackmus als Indikator zurücktitriert, wobei 12·6 *cm³* Salzsäure verbraucht wurden. Da ferner 20 *cm³* Barythydrat zur Neutralisation 23·05 *cm³* Salzsäure erforderten, waren von der durch Verseifung gebildeten Essigsäure 9·1 *cm³* Barytlauge verbraucht worden.

V. 0·1541 *g* Substanz wurden nach der Methode des einen von uns der Acetylbestimmung unterworfen, wobei eine Essigsäuremenge abgespalten wurde, die zur Neutralisation 12·3 *cm³* $^1/_{10}$ n.-Natronlauge verbrauchte. Schweflige Säure war bei der Bestimmung nicht aufgetreten.

In 100 Teilen:

	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	V.
N	14·53	14·49	—	—	—
C	—	—	49·21	—	—
H	—	—	4·57	—	—
$COCH_3$	—	—	—	35·51	34·33

	Berechnet für	
	$C_{10}H_9N_4O_5(COCH_3)_3$	$C_{20}H_{16}N_8O_9(COCH_3)_6$
N	14·21	14·54
C	48·73	49·87
H	4·56	4·41
$COCH_3$	32·74	33·50

Wir versuchten auch noch andere Derivate des Karnins darzustellen, um ein reines Produkt durch diesen Umweg zu gewinnen, doch zeigten alle diese Verbindungen, so z. B. die durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester und Benzoylchlorid erhaltenen, so wenig erfreuliche Eigenschaften, daß wir auf deren Darstellung in größeren Mengen vorläufig verzichteten.

Verseifung des Acetylinosins.

0·4085 *g* Acetylinosin wurden mit 100 cm^3 $^1/_{10}$ n.-Ätzbaryt eine halbe Stunde lang gekocht; sodann wurde mit der entsprechenden Menge $^1/_{10}$ n.-Schwefelsäure der Baryt eben heraustitriert, so daß die Lösung weder baryt- noch schwefelsäurehaltig war. Da die Flüssigkeit infolge ihres Gehaltes an frei gewordener Essigsäure saure Reaktion zeigte, wurde der größte Teil derselben im Vakuum abdestilliert, der Rest aber über Schwefelsäure im Vakuum eindunsten gelassen. Hiebei erstarrte das Ganze zu einer Kristallmasse, die nach dem Abpressen auf einer Tonplatte ein Gewicht von 0·2675 *g* hatte, während die angewandte Menge des Acetylproduktes 0·2778 *g* Inosin liefern sollte. Das Rohprodukt wurde zunächst aus Wasser unter Anwendung von Tierkohle umkristallisiert, wobei aus verdünnter Lösung feine, seidenglänzende Nadeln, aus konzentrierter, sirupöser Lösung warzenförmige Drusen sich ausschieden. Als bestes Lösungsmittel zum Umkristallisieren erwies sich bisher 80prozentiger Weingeist, aus dem das Inosin beim Erkalten in feinen, seidenglänzenden Nadeln fast quantitativ ausfällt. In Wasser ist das Inosin wesentlich leichter löslich als das Karnin und das Hypoxanthin. Die Löslichkeit desselben in Wasser wurde bei 20° C. bestimmt, indem aus der mit Kristallen völlig durchsetzten Flüssigkeit nach 24stündigem Stehen bei dieser Temperatur 10 cm^3 herausgenommen und abgedunstet wurden. Es blieb ein Rückstand von 0·1615 *g*. In 100 cm^3 der bei 20° gesättigten wässerigen Lösung sind somit 1·615 *g* Inosin enthalten. Die Löslichkeit desselben ist daher mehr als zehnmal so groß als die des Hypoxanthins.

Auch dieses durch Verseifung des Acetylproduktes erhaltene, wie die folgenden Analysen beweisen, vollständig

reine Inosin zeigt den unscharfen Schmelzpunkt von 215°, bei welcher Temperatur bereits Zersetzung beginnt.

I. 0·1965 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben bei der Verbrennung 0·3215 *g* Kohlensäure und 0·0817 *g* Wasser.

II. 0·1028 *g* Substanz gaben bei 18° C. und 733 *mm* Barometerstand 19·4 *cm*³ feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{12}N_4O_5$
	I.	II.	
C	44·62	—	44·77
H	4·61	—	4·47
N	—	21·05	20·89

Bei Zusatz von Silbernitrat gestehen wässerige Inosinlösungen zu einer durchsichtigen Gallerte; das entstandene Silbersalz ist jedoch vollständig löslich in Ammoniak und dieser Umstand erklärt, warum manche Forscher das Karnin auch nicht in Spuren aufgefunden haben. Wenn infolge starken Salzsäuregehaltes der nach dem Zerlegen der in heißem Wasser löslichen Bleiverbindungen durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Flüssigkeit beim Einengen Karnin nicht kristallisiert, schreibt Weidel vor, das Karnin nunmehr als Silbersalz zu fällen und das ausgeschiedene Karninsilber durch Waschen mit Ammoniak vom mitgefallenen Chlorsilber zu befreien. Da wir nunmehr wissen, daß Inosinsilber in Ammoniak ebenso leicht löslich ist wie das Chlorsilber und nur das Hypoxanthinsilber in diesem Lösungsmittel unlöslich ist, wird es von dem mehr oder weniger schlechten Auswaschen mit Ammoniak abhängen, ob nach dem Zerlegen mit Schwefelwasserstoff eine größere oder geringere Menge Karnin oder ob überhaupt nur Hypoxanthin auskristallisiert. In der Tat hat auch Micko,[1] ein geübter Analytiker, stets nur Hypoxanthin und nicht die Spur von Karnin aus Fleischextrakt erhalten.

[1] Zeitschr. für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, *8*, 231 und *10*, 393.

Karnin als Gemenge.

In wiederholten Versuchen wurde bei der Acetylierung von 1 *g* Karnin stets etwas mehr als 0·9 *g* Acetylinosin durch Extraktion mit Chloroform gewonnen, während dem chloroformunlöslichen Rückstande durch Behandeln mit kaltem Wasser das zugesetzte Natriumacetat und nicht ganz 0·1 *g* eines sirupösen Stoffes entzogen wurden und etwas über 0·3 *g* Hypoxanthin zurückblieben. Da nun 0·9 *g* Acetylinosin zirka 0·6 *g* Inosin entsprechen, ergibt sich die Zusammensetzung des Karnins wie folgt:

	In 1 *g* Karnin	Molekulargewicht	Mole
Inosin	0·6 *g*	268	1
Hypoxanthin.....	0·3 *g*	136	1

Es stehen also die Mengen, in denen sich Inosin und Hypoxanthin aus Karnin isolieren lassen, ungefähr im Verhältnisse der Molekulargewichte dieser Stoffe. Es scheint somit das Karnin ein äquimolekulares Gemisch von Inosin und Hypoxanthin zu sein. Tatsächlich stimmen auch einzelne unserer früher angeführten Karninanalysen recht gut für ein solches Gemisch, wie z. B.:

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{10}H_{12}N_4O_5 + C_5H_4N_4O$
	I.	II.	III.	
C	—	44·14	—	44·55
H	—	3·90	—	3·96
N	27·70	—	27·71	27·72

Die Abweichungen in den anderen Analysen erklären sich nunmehr auch in einfacher Weise, indem eben beim Waschen des Karnins mit Wasser demselben ein Teil des Inosins entzogen wird, wodurch der Stickstoffgehalt steigt.

Optisches Drehungsvermögen des Inosins.

Vor längerer Zeit schon haben wir die optische Aktivität von Inosinsäure wie auch von Karnin festgestellt. Da sich nun inzwischen herausstellte, daß das Karnin ein Gemenge ist und

kaum von völlig konstanter Zusammensetzung erhalten werden kann, verzichten wir auf die Anführung der diesbezüglichen Resultate und wollen nur die am Inosin ausgeführte Bestimmung mitteilen.

1·800 *g* Inosin wurden in Wasser gelöst und bei 18° C. auf ein Volumen von 20 cm^3 verdünnt. Diese Lösung ergab bei gleicher Temperatur und unter Verwendung von Natriumlicht

im 22 *cm*-Rohr eine Drehung von —9° 45′
im 20 *cm*-Rohr eine solche von —8° 53′

Daraus ergibt sich das spezifische Drehungsvermögen zu

$$[\alpha]_D = -49{\cdot}2°$$

und das molekulare Drehungsvermögen zu

$$[M]_D = -131{\cdot}8°.$$

Molekulargewichtsbestimmungen.

Da das Inosin mit Ausnahme von Wasser in keinem Lösungsmittel eine genügende Löslichkeit besitzt und die Konstanten für Wasser sehr kleine Werte haben, wollten wir uns mit der Bestimmung des Molekulargewichtes des Acetylinosins begnügen. Dieselbe wurde nach der Siedemethode in Beckmann's Apparat für strömenden Dampf ausgeführt.

Substanz: 0·5345 *g* Acetylinosin, Lösungsmittel: Chloroform.

Siedepunkts-erhöhung	Volumen	Gewicht des Lösungsmittels	Molekular-gewicht	
0·15°	11·25 cm^3	17·17 *g*	745	738
0·14°	12·50 cm^3	19·07 *g*	731	

Dieses hohe Molekulargewicht entspricht nun allerdings keineswegs unseren Annahmen bezüglich der Molekulargröße des Inosins und seines Acetylderivates $C_{10}H_9N_4O_5(COCH_3)_3$, welches die Zahl 394 erfordern würde. Und doch erschien das obige Resultat durchaus nicht so unmöglich, da einerseits der Schmelzpunkt des Acetylinosins höher liegt als der des Inosins, während im allgemeinen bei Glykosiden durch Acetylierung derselbe stark herabgedrückt wird und da andrerseits

die Resultate der Elementaranalyse und Acetylbestimmungen besser auf ein Produkt stimmen würden, das einer unter Wasseraustritt erfolgten Molekülverdopplung seine Entstehung verdankt, als auf das Triacetylinosin. Diesem Acetylinosin würde die Formel $C_{32}H_{34}N_8O_{15}$ und das Molekulargewicht 770 zukommen. Daß die Übereinstimmung in den vorn angeführten Analysenresultaten mit den theoretischen Werten keine bessere ist, dürfte wohl darauf zurückzuführen sein, daß die Substanz offenbar nur äußerst schwer rein zu erhalten ist, indem sie auch bei sorgfältigster Behandlung nach dem Umkristallisieren aus Alkohol und Trocknen im Vakuum nach Essigsäure riecht. Wir hoffen, daß es uns später noch gelingen wird, diese Verhältnisse aufzuklären.

Zunächst aber mußten wir uns doch entschließen, eine Molekulargewichtsbestimmung des Inosins selbst in wässeriger Lösung auszuführen. Auch hier kam Beckmann's Siedeapparat für strömenden Dampf zur Anwendung.

Substanz: 1·1800 *g* Inosin, Lösungsmittel: Wasser.

Siedepunktserhöhung	Volumen der Lösung	Molekulargewicht	Mittel
0·38°	5·5 *cm³*	303	
0·25	8·5	302	
0·20	10·2	286	294
0·19	11·3	296	

Der gefundene Mittelwert 294 beweist, daß dem Inosin die einfache Formel $C_{10}H_{12}N_4O_5$ und das Molekulargewicht 268 zukommt. Wohl wäre auch an eine weitgehende elektrolytische Spaltung eines Doppelmoleküls zu denken, da das Inosin Salze zu bilden vermag, doch ist die Möglichkeit einer solchen bei der amphoteren Natur des Inosins äußerst unwahrscheinlich.

Spaltung des Inosins.

Da durch die vorstehenden Untersuchungen nachgewiesen ist, daß im Karnin dem Inosin Hypoxanthin beigemischt ist, war es notwendig, festzustellen, daß das Hypoxanthin auch als Spaltungsprodukt des Inosins auftritt.

0·2005 *g* Inosin wurden mit 50 *cm*³ $^1/_{10}$ n.-Schwefelsäure eine Stunde lang gekocht, hierauf wurde mit der berechneten Menge Barythydrat die Schwefelsäure entfernt, die Lösung zur Trocknis eingedampft und der Rückstand mit möglichst wenig Eiswasser extrahiert. Das Unlösliche (Hypoxanthin) wurde auf tariertem Filter gesammelt, bei 110° getrocknet und gewogen. Die durch Eiswasser erhaltene Lösung wurde eingedampft, im Vakuum der Ölpumpe getrocknet, wobei ein Sirup zurückblieb, der gleichfalls gewogen wurde. Es wurden erhalten:

Unlösliches	0·0940,	berechnet für Hypoxanthin 0·1017
Sirup	0·1135,	berechnet für eine Pentose 0·1122

Daß das in Wasser schwer lösliche Spaltprodukt des Inosins tatsächlich Hypoxanthin ist, geht aus seinen Eigenschaften, den Eigenschaften seines Chlorhydrates sowie aus den folgenden Analysen hervor:

I. 0·0960 *g* Substanz gaben bei 17° und 738 *mm* Barometerstand 35·2 *cm*³ feuchten Stickstoff.

II. 0·2610 *g* Substanz, bei 110° getrocknet, lieferten 0·4220 *g* Kohlensäure und 0·0740 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_5H_4N_4O$
	I.	II.	
N	41·38	—	41·17
C	—	44·10	44·01
H	—	3·14	2·94

Der als zweites Spaltungsprodukt erhaltene Sirup schmeckt sehr süß und reduziert Fehling'sche Lösung beim Kochen; er konnte trotz vielfacher Bemühungen bisher nicht kristallisiert erhalten werden. Doch gelang die

Darstellung eines Osazons.

0·1980 *g* Sirup wurden 2 Stunden lang in wässeriger Lösung mit einem Überschusse von essigsaurem Phenylhydrazin im Wasserbad erhitzt. Schon in der Wärme, in reichlicherer Menge aber beim Erkalten scheiden sich dunkelgelb gefärbte Kristallnadeln aus; dieselben wurden mit Wasser

gewaschen und aus 20prozentigem Weingeist umkristallisiert, wobei hellgelbe, mikroskopische Nädelchen erhalten wurden. Die Ausbeute betrug 0·200 *g*. Dieselben schmelzen bei 163° unter Braunfärbung und Zersetzung.

0·1200 *g* gaben bei 18° und 739 *mm* Barometerstand 17·8 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_8O_3(N.NH.C_6H_5)_2$
N	16·75	17·17

Da ebenso die Reaktionen mittels Phloroglucin und Orcin auf eine Pentose positiv ausfielen, so ist somit nachgewiesen, daß das Inosin ein Pentosid ist und daß es beim Erwärmen mit Säuren leicht in Hypoxanthin und eine Pentose zerfällt. Die Konfiguration dieser Pentose festzustellen, das muß einer späteren Mitteilung vorbehalten bleiben.

Um schließlich jeden Zweifel an der Identität unseres Karnins mit Weidel's Karnin auszuschließen, wurde noch ein Präparat zum Vergleiche herangezogen, das sich in der Sammlung des inzwischen verstorbenen Herrn Prof. Hugo Weidel vorfand und das uns in liebenswürdigster Weise durch Herrn Prof. R. Wegscheider zur Verfügung gestellt wurde. Obgleich die Menge desselben äußerst gering war, so konnte doch durch eine Analyse und den Schmelzpunkt zweier Körper, die daraus dargestellt wurden, die Identität der beiden als Karnin bezeichneten Gemische nachgewiesen werden.

Einmal ließ sich aus diesem Präparat das Inosin mit dem Schmelzpunkte 215° durch einfache Extraktion mit Methylalkohol gewinnen. Ferner wurden 0·3 *g* davon nach der oben angeführten Methode acetyliert und 0·27 *g* in Chloroform lösliches Acetylprodukt erhalten, das, aus Alkohol umkristallisiert, den Schmelzpunkt 236° zeigte. 0·1 *g* blieb als in Chloroform unlöslicher Rückstand zurück. Das Acetylprodukt wurde sodann mit Barytlauge auf gleiche Weise wie früher verseift

und eine Menge Inosin gewonnen, die nach dem Umkristallisieren aus Weingeist eben noch für eine Stickstoffbestimmung reichte. Der Schmelzpunkt wurde dem früher erhaltenen (215° unscharf) gleich gefunden.

0·0714 *g* Substanz gaben bei 21° und 737 *mm* Barometerstand 13·7 *cm*³ feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_4O_5$
21·22	20·89

Zur Kenntnis der Nitrobenzoylbenzoesäuren

von

Dr. J. Rainer.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Dezember 1907.)

Vor etwa zwei Jahren hat H. Lang[1] im hiesigen Laboratorium durch Einwirkung kalter rauchender Salpetersäure auf Benzoylbenzoesäure eine Mononitrosäure dargestellt, die er für identisch hielt mit einer Nitrobenzoylbenzoesäure, die Kliegl[2] kurz vorher auf anderem Wege erhalten und als *o*-Benzoyl-*p*-Nitrobenzoesäure gekennzeichnet hatte. Die Identifizierung geschah durch Vergleich mit einem von Kliegl überlassenen Präparate. Während des Druckes der erwähnten Abhandlung wurde Prof. Goldschmiedt auf eine Patentschrift der Basler chemischen Fabrik[3] aufmerksam, nach welcher Benzoylbenzoesäure, allerdings auf etwas andere Weise nitriert, eine Nitrobenzoylbenzoesäure liefert, die, da aus ihr zwei isomere Nitroanthrachinone erhalten werden, nur *o-m*-Nitrobenzoylbenzoesäure sein kann.

Herr Prof. Goldschmiedt veranlaßte mich, die Frage aufzuklären, zu welchem Zwecke alle drei in Betracht kommenden Körper dargestellt und miteinander verglichen wurden.

1. Nach der Vorschrift Lang's wurde wasserfreie Benzoylbenzoesäure in sehr starke Salpetersäure (spez. Gew. 1·52) unter Eiskühlung eingetragen und 4 bis 5 Stunden bei Zimmer-

---

[1] Monatshefte für Chemie, *26*, 971 (1905).

[2] Berl. Ber., *38*, 294 (1905).

[3] Zentralbl. 1904, I, 328.

temperatur stehen gelassen, dann in Eiswasser gegossen. Das ausfallende Produkt wurde einige Male mit kleinen Mengen heißen Benzols gewaschen und aus Essigsäure umkristallisiert, es schmilzt bei 186 bis 187° (183 bis 184°).[1]

Der Methylester wurde, ebenfalls nach Lang, durch zweistündiges Kochen der methylalkoholischen Lösung der Säure mit etwas Schwefelsäure dargestellt. Aus Methylalkohol umkristallisiert, zeigte er den Schmelzpunkt 98 bis 99°. Leicht gelb gefärbte Prismen.

2. Das Patent der Basler chemischen Fabrik läßt Benzoylbenzoesäure, in wasserfreier Schwefelsäure gelöst, mit einer entsprechenden Mischsäure unter Kühlung behandeln und dann eine halbe Stunde lang auf 50° erwärmen. Man gießt dann auf Eis und kristallisiert das erstarrte Produkt aus Essigsäure um. Die erhaltenen Kristalle sind farblose Prismen und schmelzen bei 186 bis 187° (183 bis 184°).

Der Ester wurde auf gleiche Weise wie früher dargestellt und umkristallisiert. Er bildet schwach gelb gefärbte Prismen vom Schmelzpunkt 98 bis 99°.

3. Um zur *o*-Benzoyl-*p*-Nitrobenzoesäure, die Kliegl durch Oxydation von Phenylnitrofluoren erhalten hatte, zu gelangen, wurde 4-Nitropthalsäureanhydrid mit Benzol kondensiert. Die Reaktion kann dabei nach zwei Richtungen verlaufen, je nachdem das zur Nitrogruppe in Para- oder in Metastellung stehende Carboxyl in Angriff genommen wird, so daß die Bildung der *o*-Benzoyl-*m*-Nitrobenzoesäure oder der *o*-Benzoyl-*p*-Nitrobenzoesäure, eventuell beider Nitrokörper nebeneinander erwartet werden kann. 10 *g* des Anhydrides wurden in 100 *g* Benzol gelöst, abkühlen gelassen und allmählich 14 bis 15 *g* Aluminiumchlorid eingetragen. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde erkalten gelassen und der feste Kuchen am Boden des Kolbens durch vorsichtigen Zusatz von 40 cm^3 Wasser und 10 cm^3 Salzsäure zersetzt, hierauf das Benzol mit Wasserdampf abdestilliert. Das ölige Reaktions-

---

[1] Die freistehenden Zahlen sind am Roth'schen Apparate beobachtet worden, daher korrigiert, die in Klammer gesetzten wurden mit einem gewöhnlichen Schmelzpunktapparate erhalten.

produkt erstarrte bald. Es wurde in Sodalösung aufgenommen, die Lösung filtriert, und mit Salzsäure fraktioniert gefällt. Zuerst fallen nur harzige Anteile, dann ein braunes, schließlich ein fast weißes kristallinisches Pulver aus. Die beiden letzten Fraktionen wurden aus Methylalkohol umkristallisiert. Der nunmehr reine Körper kristallisiert in quadratischen Blättchen und zeigt einen Schmelzpunkt von 212°. Das kann nun unmöglich die *o*-Benzoyl-*p*-Nitrobenzoesäure sein, die nach Kliegl bei 161 bis 162° schmilzt. Eine vorläufige Titration ergab für das Molekulargewicht einen Wert von 275 gegenüber dem theoretischen von 281. Dieser Körper dürfte also wahrscheinlich *o*-Benzoyl-*m*-Nitrobenzoesäure sein, doch wird später noch ausführlicher über ihn berichtet werden. Die *o*-Benzoyl-*p*-Nitrobenzoesäure wurde in der methylalkoholischen Mutterlauge des Isomeren gefunden. Nach dem Verdampfen des Alkohols hinterblieb ein stark gefärbter klebriger Rückstand, der wiederholt mit heißem Wasser ausgekocht wurde. Beim Abkühlen fällt die Säure dann in langen Nadeln aus. Man nimmt sie nochmals in Methylalkohol auf, kocht unter Zusatz von Tierkohle und fällt das fast farblose Filtrat mit Wasser. Sie bildet feine, weiche, schwach gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 164 bis 165° (160·5 bis 161·5°).

Ihr Ester, ebenfalls aus methylalkoholischer Lösung mit Schwefelsäure dargestellt, schmilzt bei 105 bis 106° (105 bis 106°), übereinstimmend mit den Angaben Kliegl's.

4. Zur Verfügung stand ferner noch eine von Lang bereitete nicht ganz reine Säure vom Schmelzpunkt (172 bis 178°) und deren Methylester, Schmelzpunkt (98 bis 99°), und der seinerzeit von Kliegl zur Verfügung gestellte Methylester vom Schmelzpunkt 104 bis 105° (104 bis 105°).

Es wurden nun mit den verschiedenen Präparaten die Schmelzpunkte von Mischproben beobachtet.

Die von mir nach Lang's Vorschrift bereitete Säure, deren Schmelzpunkt unkorrigiert bei 183 bis 184° liegt, schmilzt, gemischt mit der

Säure nach dem Basler Patente	bei	183 bis	184°
Säure nach Kliegl	»	138 »	145°
dem Originalpräparate Lang's.....	»	178 »	181°

Der von mir nach Lang's Vorschrift bereitete Methylester, dessen Schmelzpunkt unkorrigiert bei 98° bis 99° liegt, schmilzt, gemischt mit dem

Ester der Säure nach dem Basler Patente.....	bei	98 bis	99°
von Kliegl überlassenen Ester	»	71 »	80°
von Lang bereiteten Ester.....	»	98 »	99°
Der von mir bereitete Ester Kliegl's, mit dem Originalpräparate gemischt, schmolz.....	»	105 »	106°

Diese Beobachtungen stellen sicher, daß die Lang'sche Nitrobenzoylbenzoesäure nicht identisch ist mit der von Kliegl, sondern mit der der Basler Fabrik.

Es muß daher sehr auffallend erscheinen, daß Lang die aus seiner Nitrosäure erhaltene Aminobenzoylbenzoesäure für identisch mit der von Kliegl dargestellten Aminosäure erklärt. Die Kontrolle dieser Angabe erschien daher notwendig.

Die Reduktion wurde mit Ferrohydroxyd in ammoniakalischer Lösung vorgenommen, unter Zusatz von Tierkohle noch 10 Minuten erwärmt, abgesaugt, das überschüssige Ammoniak durch Kochen entfernt, die Säure mit Kalialaun in der Siedehitze in Freiheit gesetzt und heiß filtriert. Beim Abkühlen scheidet sich die Säure in schönen roten Kristallen aus, die nochmals in Ammoniak aufgenommen und mit Tierkohle gekocht wurde. Die Säure wurde wie früher in Freiheit gesetzt und aus der gelben Lösung scheiden sich nach einiger Zeit die gelben Kristalle aus. Sie schmelzen bei 174 bis 175° (165 bis 166°) unter lebhafter Gasentwicklung. Die Basler chemische Fabrik gibt den Zersetzungspunkt mit 165° an.

Somit ist wohl bewiesen, daß in beiden Fällen der Nitrierung sich die *m*-Nitrobenzoyl-*o*-Benzoesäure bildet im Gegensatz zu den Angaben Lang's.

Die Zerlegung des Ytterbiums in seine Elemente

von

C. Auer v. Welsbach,

k. M. k. Akad.

(Mit 3 Tafeln.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Dezember 1907.)

Das Trennungsverfahren.

In meiner im vorigen Jahre erschienenen Arbeit: »Über die Elemente der Yttergruppe, I. Teil« habe ich auf p. 11 erwähnt, daß aus den gereinigten Endmutterlaugen der Hauptreihen als letztes Glied aller Ytterbiumfraktionen ein Präparat gewonnen worden war, dessen Funkenspektrum, verglichen mit dem normalen Yb-Spektrum, auffallende Veränderungen zeigte. So trat beispielsweise die dem Ytterbium so charakteristische 4-Liniengruppe im Grün ($\lambda = 5353{\cdot}0$, $5347{\cdot}4$, $5345{\cdot}9$, $5335{\cdot}2$) stark zurück; andere, allerdings meist schwächere Linien fehlten ganz.

Dieses eigentümliche Spektralbild, das vornehmlich bei geringer Lichtstärke des Funkens mit großer Deutlichkeit hervortrat, verlor sich in den folgenden Fraktionen wieder mehr und mehr.

Da nun das Funkenspektrum jener Endfraktion ausschließlich aus Ytterbiumlinien bestand, so mußte aus den Intensitätsänderungen, die die Linien erfahren hatten, geschlossen werden, daß ein Bestandteil des Ytterbiums sich in den leichter löslichen Fraktionen angereichert habe, daß somit das Ytterbium kein einheitlicher Körper sei.

In gleichem Sinne sprachen übrigens schon lange vor jenem beweisenden Spektralbefund auch andere Beobachtungen. So war es beispielsweise höchst auffallend, daß der Trennungsprozeß zwischen Erbium-Thulium einerseits und Ytterbium andrerseits sich um so träger gestaltete, je länger er fortgesetzt wurde. Während anfangs schon nach wenigen Reihen farblose, kein Absorptionsspektrum gebende Ytterbiumsalze gewonnen werden konnten, gelang dies später immer schwerer, trotzdem die als rein abgestellten Ytterbiumfraktionen ihrer Menge nach fast gleich geblieben waren. War es nun festgestellt, daß sich beim Fraktionieren der Doppelammonoxalate ein Bestandteil des Ytterbiums — ich will ihn vorerst mit Yb I bezeichnen — in den leichter löslichen Fraktionen angereichert habe, so mußte naturgemäß bei entsprechend lange fortgesetztem Fraktionieren in den schwerer löslichen Doppelsalzen eine Verminderung dieses Bestandteiles, beziehungsweise eine Vermehrung einer anderen Ytterbiumkonstituente eintreten.

Diese schwerer löslichen Doppelsalze sind aber jene wenig Erbium enthaltenden Fraktionen, die zwischen den farblosen Ytterbium- und den Er-reicheren Fraktionen stehen. Als feste Salze zeigen diese Fraktionen alle neben den Tu-Banden jenes merkwürdige, vom Absorptionsspektrum des reinen Er-Salzes ganz verschiedene Spektrum, das ich in der oben zitierten Abhandlung mit Spektrum Er γ bezeichnet habe.

Diese Fraktionen nahm ich nun zunächst in Arbeit. An sie reihte ich später auch alle jene Erbiumfraktionen an, in deren Spektren sich keine Holmiumlinien mehr erkennen ließen.

Das Fraktionieren wurde in ähnlicher Weise wie früher vorgenommen. Da es nach 50 Reihen etwa immer schwieriger wurde, völlig farblose Fraktionen zu erhalten, die Zahl der Fraktionen der Reihe also beträchtlich stieg, so ließ ich zunächst die ganz schwach rosa gefärbten, nur das oben erwähnte Er γ-Spektrum gebenden Fraktionen abstellen und sie in mehreren Sammelfraktionen vereinigen.

Die Mutterlaugen dieser Reihen wurden eingedampft und gaben kleine Mengen völlig farbloser Fraktionen, die den früher gewonnenen Yb-Fraktionen angegliedert wurden.

Nach der 75. Reihe ließ ich bereits Salze abstellen, die stärker rosa gefärbt waren als die früher abgestellten und die alle schon neben dem Spektrum Er γ in geringem Maße die dem Er-Spektrum charakteristischen Banden zeigten.

Die Mutterlaugen dieser Reihen wurden nicht mehr mit den anderen vereinigt; sie lieferten nach wiederholtem Eindampfen schließlich eine das Spektrum des Er kaum mehr zeigende Sammelfraktion: Mutterlauge I.

Unter Abstellen der mittleren reinen Erbiumfraktionen, auf die ich mich in dieser Arbeit nicht weiter mehr beziehe, ließ ich die Kristallisationsprozesse allmählich zu Ende gehen. Diese letzteren Reihen lieferten schließlich eine Endmutterlauge II und eine größere Menge schwach rosa gefärbter Salze, die alle das Spektrum Er γ gaben.

Die Mutterlauge I gab, mit Salpetersäure gefällt, ein fast weißes Oxalat. Es enthielt hauptsächlich Ytterbium.

Die Mutterlauge II gab ein sehr schwach rosa gefärbtes Oxalat.

In allen diesen Fraktionen war eine kleine Menge zinnähnlicher Elemente enthalten. Ich komme auf diese interessanten Körper, die sich in allen vornehmlich die Elemente der Yttergruppe enthaltenden Mineralien finden, in einer besonderen Abhandlung zurück.

Im Funkenspektrum des reinen, aus dem Oxalate der Mutterlauge II dargestellten Oxydes zeigte sich nun mit prägnanter Klarheit das Gegenbild des eingangs geschilderten Spektrums. Alle Ytterbiumlinien, die in jenem Spektrum verblaßt waren, traten in diesem mit gesteigertem Glanze auf, so namentlich die 4-Liniengruppe im Grün. Noch glänzender zeigte sich das Spektrum dieser zweiten Ytterbiumkonstituente — sie sei vorerst mit Yb II bezeichnet — in den schwach rosa gefärbten Fraktionen, die sich an die Mutterlauge II anreihten. In den Spektren dieser Präparate ließen sich die Linien, die das eingangs besprochene Spektrum so glänzend erscheinen ließen, kaum mehr wahrnehmen.

Da diese Spektren neben einigen Er-Linien im wesentlichen nur die Linien von Yb II enthielten, so ließ sich schließen, daß der die Rosafärbung dieser Fraktionen bedin-

gende Körper entweder kein empfindliches Funkenspektrum besitze oder nur in Spuren zugegen sei. Die erstere Annahme sprach für Er. Das Spektrum dieses Körpers ist im optischen Teile, obzwar es zahlreiche Linien enthält, bekanntlich kein besonders glänzendes. Da nun andrerseits der das Spektrum Er γ bedingende Körper sich in den Fraktionen nicht merklich anreichern ließ, so lag es nahe, zu vermuten, daß dies sonderbare Spektrum, das schon so oft zu Täuschungen Veranlassung gab, ein Variationsspektrum des Er sei.

Als ich nun ein Gemenge von zehn Teilen reinsten Yb-Ammonoxalats und einem Teile reinsten Er-Ammonoxalats in möglichst wenig Ammonoxalat enthaltender Lösung kochend löste und dann rasch kristallisieren ließ, bildete sich ein Doppelsalz, das sich weder in seiner Färbung noch in seinem Absorptionsspektrum wesentlich von dem der vorliegenden Fraktionen mehr unterschied.

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß die Spektren aller ein wenig Er enthaltenden Fraktionen ziemlich deutlich auch die dem Thulium zugeschriebenen Absorptionsbänder zeigten.

Durch die eben geschilderten Versuche war es erwiesen, daß alle schwach rosa gefärbten Fraktionen etwa zehnmal mehr Yb II enthielten als Erbium. Das Spektrum Er γ war von nun ab nur mehr ein bequemer Indikator für den Yb-Gehalt der Fraktionen.

Bei dem hohen Gehalte der schwach rosa gefärbten Fraktionen an Yb II lag es nahe, die Abscheidung dieser Konstituente des Ytterbiums mittels des Verfahrens der überbasisch salpetersauren Salze — eine zur Gewinnung des Yb erprobte Methode — zu versuchen.

Nachdem ein mit einem weniger reinen Salze angestellter Vorversuch die Brauchbarkeit dieses Verfahrens zu bestätigen schien, nahm ich diese Fraktionen in der angedeuteten Weise in Arbeit.

Da ich die richtige Ausführung dieses Verfahrens in meinen früheren Arbeiten bereits geschildert habe, so begnüge ich mich an dieser Stelle, nur kurz über die Resultate zu berichten. Anfänglich ging die Trennung der Bestandteile in

normaler Weise vor sich; sowie aber der Gehalt an Er unter $^1/_2$ Prozent etwa gesunken war, wurde die Trennung immer schwieriger, so daß es nur durch vielfaches Fraktionieren möglich gewesen wäre, völlig farblose, Er-freie Produkte zu erhalten. Dieses zum Teil negative Ergebnis beweist, daß die Trennung mit Hilfe der Doppelammonoxalate selbst in diesem für die Scheidung durch die überbasisch salpetersauren Salze so günstigen Falle nicht nur die bequemere, sondern auch die weit bessere Methode ist.

Ich ordnete nun die die Ytterbiumelemente enthaltenden Fraktionen zu einer neuen Reihe. Das war etwas schwierig, weil die Präparate aus verschiedenen Trennungsstadien stammten und einen recht verschiedenen Gehalt aufwiesen. Zuerst brachte ich die oben erwähnten, schwach rosa gefärbten Sammelfraktionen in eine Reihe, die aus zehn Fraktionen bestand. Diesen stellte ich jene Fraktionen voran, die ich aus den Mutterlaugen der überbasischen Salze dargestellt hatte. Daran schlossen sich dann noch einige andere stärker erbiumhaltige Präparate der letzten Reihe, so daß diese neue Reihe aus etwa 16 Gliedern bestand. Nun begann der Trennungsprozeß von neuem. Während sich dieser entwickelte, ordnete ich inzwischen die übrigen Ytterbiumfraktionen der Hauptreihe. Einige davon ließen im Spektrum keine Spur von Absorptionsstreifen erkennen, andere aber zeigten solche, wenn auch nur in eben erkennbarem Maße. Ich bezeichne im folgenden die diese Absorptionsstreifen bewirkenden Elemente vorerst kollektiv mit »Erbium«. Die meisten Fraktionen enthielten viel überschüssiges Ammonoxalat, und zwar viel mehr, als zur Lösung des Salzes in der Wärme notwendig war.

Dieser Überschuß mußte vorerst entfernt werden, weil er die Trennungsoperation aus heißer Lösung erschwert hätte. Zu diesem Zwecke stellte ich eine bei etwa 90° gesättigte Lösung des Salzgemenges dar und ließ diese dann bei 60° im Thermostaten kristallisieren. Nach etwa 12 Stunden wurde die Lösung von dem ausgeschiedenen Ammonoxalat, das eine an der Schale ziemlich fest haftende Kristallmasse bildete, rasch in eine vorgewärmte Schale abgegossen. Durch mehrmaliges Umkristallisieren bei etwa 30° C. gelang es leicht, das Ammon-

oxalat fast rein abzuscheiden. In der von den Kristallen abgegossenen Lauge wurden nun andere Fraktionen gelöst, in gleicher Weise, wie oben geschildert, behandelt und so fortgefahren, bis alles in mehreren Partien in Lösung war. Diese Lösungen hielt ich um so konzentrierter, je unreiner sie waren.

Die Abscheidung der ersten Fraktion erfolgte durchaus bei etwa 50° C. Sobald der Er-Gehalt unter $^1/_3$ Prozent etwa gesunken war, ließ ich die Laugen bei Zimmertemperatur kristallisieren. Die gleichwertigen Fraktionen wurden vereinigt und zu einer neuen Reihe zusammengestellt.

Die aus dieser Reihe stammenden Mutterlaugen wurden fraktionsweise wiederholt eingeengt. Die schließlich gewonnenen Endmutterlaugen, in denen sich neben seltenen Erden auch verschiedene zum Teil aus dem verbrauchten Wasser stammende Verunreinigungen angehäuft hatten, wurden mit Salpetersäure vorsichtig gefällt. Die aus Erdoxalaten und saurem Ammonoxalat bestehende Fällung wurde abfiltriert, mit kaltem, etwas oxalsäurehaltigem Wasser gewaschen, dann in Wasser verteilt und unter Zusatz von Ammoniak in der Hitze gelöst. Durch Vereinigung der gleichwertigen Fraktionen bildete sich schließlich eine neue Reihe.

Mit dem fortschreitenden Trennungsprozeß konnten nach und nach die Endglieder der anderen Reihe an diese angeschlossen werden, bis unter Abstellung der schwach rosa gefärbten Anfangsglieder sich alle Fraktionen in einer einzigen Reihe vereinigt fanden.

In dieser Reihe war ungefähr ein halbes Kilogramm Ytterbiumoxyd enthalten.

Es wäre überaus langwierig und möchte nur ermüdend wirken, wollte ich eine detaillierte Schilderung des nun folgenden Trennungsprozesses an dieser Stelle geben. Ich beschränke mich deshalb darauf, nur die wichtigsten Stadien des Prozesses kurz hervorzuheben.

Nach Bildung der zehnten Reihe etwa stellte ich die Kristallaggregate der Anfangsfraktionen ab und wiederholte dies fast bei jeder neuen Reihe. Schließlich lagen 40 Kristallfraktionen und eine größere Menge Endmutterlaugen, als Sammelfraktion gewonnen, vor. Die ersten zehn Fraktionen

bildeten ihrer Menge nach etwa zwei Drittel der Gesamtmenge. Die ersteren zeigten eine eben noch erkennbare Rosafärbung, die folgenden waren wie alle übrigen rein weiß und gaben, direkt beobachtet, selbst bei langer Schichte kein Absorptionsspektrum mehr. Das Funkenspektrum der ersteren Fraktionen enthielt nur die Linien von Yb II. In den nächstfolgenden ließen sich bereits die intensivsten Linien von Yb I erkennen. Gegen die Mitte zu traten beide Spektren gleich stark auf. Die Endfraktionen lieferten ein glänzendes Spektrum des zweiten Elementes, in welchem aber noch deutlich merkbar die Linien des ersten Elementes enthalten waren. Selbst das Oxyd der Endmutterlauge gab bei starkem Funken noch die typischen Linien von Yb II. Wenngleich die Trennung somit trotz aller aufgewendeten Mühe noch immer nicht als völlig gelungen zu betrachten war, so schien es mir doch über jeden Zweifel gestellt zu sein, daß die Reindarstellung der beiden Elemente wenigstens im Bereiche der Möglichkeit gelegen sei.

Da ich aus verschiedenen Versuchen, die ich mit der Endmutterlauge angestellt habe, den Eindruck gewonnen hatte, als hätten gewisse in der Lauge erkennbare Verunreinigungen störend auf den Gang der Trennung gewirkt, so stellte ich zunächst die Erdoxalate wieder rein dar. Die Lauge wurde mit Salpetersäure bis zur Bildung des vierfach sauren Ammonoxalates etwa versetzt und klären gelassen, der Niederschlag später abgesaugt und gewaschen. Die Fällaugen wurden abgedampft und verglüht. Der feuerfeste Rückstand enthielt neben viel Kieselsäure etwas Tonerde, ein wenig Eisen, eine Spur Uran, Cu, K, Na u. dgl. m. Auch eine kleine Menge der Yb-Elemente war darin nachzuweisen.

Die Erdoxalatfällung wurde verglüht. Sie lieferte etwa 8 *g* Oxyd. Dieses wurde in Salpetersäure gelöst, die wasserklare Lösung verdampft und das Nitrat bis zum Auftreten von Stickoxyden vorsichtig geschmolzen. Die erkaltete Schmelze war trübe. Mit wenig Wasser übergossen und erwärmt, löste sie sich zu einer trüben Flüssigkeit. Nach Zusatz von etwas mehr Wasser schied sich daraus beim Aufkochen weißes, überbasisch salpetersaures Salz aus. Nach einiger Zeit wurde dieser Niederschlag abgesaugt und in Salpetersäure gelöst.

Schwefelwasserstoff erzeugte in der schwach sauren Lösung nur eine ganz geringe Fällung. Das Filtrat wurde in entsprechender Weise mit Natriumthiosulfat gefällt. Da diese erste Fällung im Funkenspektrum die Yb-Elemente erkennen ließ, wurde sie wiederum in Salzsäure gelöst und neuerdings vorsichtig mit Thiosulfat gefällt. Diese der Menge nach sehr kleine Fällung bestand dem Spektralbefunde nach aus fast reinem Thorsalz.

In der Hauptmenge der Nitratlösung bewirkte Schwefelwasserstoff nur eine kaum merkbare Trübung. Aus der Mutterlauge der Thiosulfatfällung wurden zunächst die Hydrate dargestellt, diese dann in Salpetersäure gelöst und mit der Hauptmenge vereinigt. Die in der Nitratlösung enthaltenen Erden unterwarf ich nun anderen, zur Abscheidung von Yb I geeignet scheinenden Trennungsprozessen. Aber ohne jeden Erfolg. Die kleine Menge Yb II, die dieses Präparat noch enthielt, ließ sich nicht im geringsten Maße verändern.

So nahm ich denn die ursprüngliche Trennungsmethode wieder auf. Da ich schon früher einmal beobachtet hatte, daß die Trennung um so leichter vor sich ging, je weniger die Lösung übersättigt war, so ließ ich nun die Mutterlauge immer etwa acht Tage über den erst ausgeschiedenen Kristallen stehen. Wiederholte Spektralproben zeigten, daß die Trennung in günstiger Weise verlief. Nach vielmaligem Eindampfen war schließlich eine kleine Menge Mutterlauge gewonnen worden, deren Oxyd, rein dargestellt, im sichtbaren Teile bei gewöhnlichem Funken nur das Spektrum Yb I gab. Die hellsten Linien von Yb II konnten erst bei sehr starkem Funken und da nur mehr andeutungsweise erkannt werden.

Da ich die Absicht hatte, die Trennungsarbeiten zur Gewinnung größerer Mengen von Yb I später nochmals aufzunehmen, so begnügte ich mich fürs erste mit wenigen Reihen. Die Endmutterlauge der zweiten und dritten Reihe lieferte ein der ersten Mutterlauge annähernd gleiches Produkt.

Um festzustellen, ob sich zwischen Yb I und Yb II eine andere seltene Erde oder ein anderes Element einreihe, untersuchte ich Fr. 11, 12 und 13 eingehend. Diese Fraktionen enthielten zirka 100 *g* Oxyd. Bei 60 *mm* langer Schichte zeigte die

farblose, nahezu konzentrierte Nitratlösung eine Andeutung eines Absorptionsbandes im Rot. Dies verschwand jedoch bei etwas geringerer Dicke der absorbierenden Schichte wieder gänzlich. Das Oxyd dieser Fraktion war weiß und gab kein Glühspektrum. Das Funkenspektrum war gleich dem des reinen Yb.

Schwefelwasserstoff bewirkte keine Fällung, ebensowenig Kaliumsulfat, womit bewiesen war, daß sich jene eigentümliche Sulfide bildenden Elemente nicht vorfanden. Die reine Nitratlösung wurde schließlich wieder mit saurem Ammonoxalat gefällt, das Oxalat in Ammonoxalat unter Ammoniakzusatz gelöst und kristallisieren gelassen.

Zum Zwecke der Reindarstellung des Elementes Yb II bildete ich aus den Fraktionen 1 bis 10 der letzten Reihe und den aus der eben besprochenen Rückverarbeitung gewonnenen Produkten eine neue Reihe.

Einzelnen Gliedern dieser Reihe wurde Ammonoxalat entzogen, weil sie mehr davon enthielten, als zur Lösung des Doppelsalzes nötig war.

Das Lösen der Kristallfraktionen wurde stets am Wasserbade bewirkt. Die Mutterlauge der Endfraktion jeder Reihe wurde zurückgestellt, die erste Fraktion der Reihe stets mit Wasser aufgenommen. Alle Fraktionen ließ ich 48 Stunden kristallisieren. Sobald die Anfangsfraktion kein oder wenig Ammonoxalat mehr enthielt, sich also nicht oder nicht reichlich mehr im Wasser löste, wurde sie abgestellt. So erhielt ich nach etwa 30 Reihen zehn an Erden sehr reiche Fraktionen. Die ersten ließen im Absorptionsspektrum sowohl Er als auch Tu erkennen. Die vierte Fraktion war wie alle späteren rein weiß. Sie zeigte kein Er-Absorptionsspektrum mehr. Die fünfte gab ein Oxyd, dessen ziemlich konzentrierte Nitratlösung (1 cm^3 0·5 g Oxyd) völlig farblos war. Die Lösung zeigte bei 30 mm langer Schichte nur ein schwaches Absorptionsband im äußersten Rot. Dieses dem Thulium zugeschriebene Band verlor sich in den späteren Fraktionen wieder.

Das Funkenspektrum dieser Fraktionen ließ selbst bei sehr kräftigem Funken im sichtbaren Teile des Spektrums

keine der charakteristischen Linien des Yb I mehr erkennen. Es traten nur die dem Yb II eigentümlichen Linien auf.

Da sonach die Reinheit der gewonnenen Präparate die bei okularer Beobachtung gegebene Empfindlichkeitsgrenze bereits erreicht hatte, so wandte ich mich nunmehr zu der im vorliegenden Falle schärfsten Untersuchungsmethode, zur photographischen Aufnahme des ultravioletten Teiles der Spektren. Die von mir hiebei benützten Apparate und Verfahren finden sich am Schlusse dieser Abhandlung besprochen.

Die glasklar entwickelten Platten zeigten die Funkenlinien mit außerordentlicher Schärfe. Durch direkten Vergleich der Spektrogramme ließ sich ohneweiters feststellen, daß, natürlich abgesehen von den beiden Elementen gemeinsamen Linien, sowohl Yb I wie auch Yb II noch nicht völlig rein waren.

Ich faßte daher die Wiederaufnahme der Trennungsarbeiten ins Auge. Bei Yb II schien mir dies auch ziemlich aussichtsvoll zu sein. Denn von diesem Körper hatte ich eine ziemlich beträchtliche Menge gewonnen, die groß genug war, um eine neue Trennungsreihe zu ermöglichen. Bei Yb I aber mußte ich nach reiflicher Erwägung zum Teil der geringen Menge wegen, die mir zur Verfügung stand, auf eine Fortsetzung der Arbeiten verzichten. Nachdem ich die so ermüdende Arbeit längere Zeit hatte ruhen lassen, ordnete ich die an Yb II reichen Fraktionen zu einer neuen Reihe.

Leider waren meine Bemühungen von keinem rechten Erfolge begleitet. Trotz zahlreicher Wiederholungen der Kristallisationsprozesse, trotz mannigfacher Abänderungen des Trennungsverfahrens gelang es nicht, Yb II von Yb I völlig zu scheiden. In den Spektrogrammen traten die intensiven Linien von Yb I stets wiederum auf. So gab ich denn die weiteren Trennungsversuche auf. Bei Beurteilung der Reinheit der vorliegenden Präparate muß man sich indessen gegenwärtig halten, daß durch die photographische Aufnahme der Spektren die Empfindlichkeit der Prüfung, man kann fast sagen, beliebig hoch gesteigert werden kann. Hängt es ja doch bei höchst empfindlichen Platten wesentlich nur von der Belichtungszeit ab, ob eine Linie auf der Platte sich stark

abzeichnet oder nicht. Wenn man nun aber berücksichtigt, daß einzelne Linien der beiden neuen Elemente auf die photographische Platte so stark wirken, daß selbst schon bei ziemlich schwachem Funken eine nur eine Sekunde währende Belichtung genügt, die Linie deutlich aufzunehmen, so ist es schließlich leicht begreiflich, daß bei einer Belichtung von 200 und mehr Sekunden die so überaus schwierig zu trennenden Elemente sich nicht als völlig frei voneinander erwiesen.

Ich beabsichtige, die in dieser Arbeit geschilderten Trennungsverfahren mit noch reichlicherem Materiale, als es mir bis jetzt zu Gebote stand, wiederholen zu lassen, teils um anderen Forschern zu weiteren Messungen genügend reine Proben zur Verfügung stellen zu können, teils um zu erforschen, ob bei weitest getriebener Fraktionierung sich Yb I nicht noch erheblich reiner wird gewinnen lassen. Die Durchführung dieser überaus mühsamen Arbeiten dürfte sechs bis acht Jahre in Anspruch nehmen.

Wie aus der unten folgenden Besprechung der Funkenspektren der beiden neuen Elemente hervorgeht, scheint weder Yb I noch Yb II mit unseren heutigen Hilfsmitteln einer weiteren Spaltung fähig zu sein.

Da somit die Zerlegung des Ytterbiums in zwei neue Elemente in experimentell einspruchsloser Weise erfolgt ist, so empfiehlt es sich, die Bezeichnung Ytterbium in Zukunft nur mehr als Sammelname zu gebrauchen, den neuen Körpern aber neue Namen zu geben. Ich beantrage für das an das Thulium, beziehungsweise Erbium sich anschließende, in dem vorstehenden Teile dieser Abhandlung mit Yb II bezeichnete Element die Benennung:

Aldebaranium mit dem Zeichen Ad

und für das zweite, in dieser Arbeit mit Yb I bezeichnete Element, das letzte in der Reihe der seltenen Erden, die Benennung:

Cassiopeïum mit dem Zeichen Cp.

Was die chemischen Eigenschaften der beiden Elemente betrifft, so kann ich mich kurz fassen. Wer die Chemie des Ytterbiums kennt, kennt auch die der neuen Elemente. Chemisch können sie voneinander durch keine auch noch so sorgfältig ausgeführte Reaktion unterschieden werden. Sie bilden nur ein Oxyd, das in der Glühhitze beständig ist; es ist ein Sesquioxyd. Von diesem leiten sich alle Salze ab. Sie sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist.

Die Atomgewichte.

Auch in ihren Atomgewichten stehen sich die beiden Elemente überaus nahe.

Die nach der Bunsen'schen Methode ausgeführten Bestimmungen ergaben für Aldebaranium:

O = 16.

Analyse I: Oxyd = 0·4181, Sulfat = 0·6730 . . . . . 172·98
Analyse II: Oxyd = 0·5984, Sulfat = 0·9634 . . . . . 172·88
Analyse III: Oxyd = 0·6173, Sulfat = 0·9939 . . . . . 172·85

als Mittel Ad = **172·90**

für Cassiopeïum:

Analyse I: Oxyd = 0·3716, Sulfat = 0·5967 . . . . . 174·25
Analyse II: Oxyd = 0·3086, Sulfat = 0·4956 . . . . . 174·19
Analyse III: Oxyd = 0·4026, Sulfat = 0·6465 . . . . . 174·24

als Mittel Cp = **174·23**

Zu diesen Bestimmungen habe ich folgendes zu bemerken:

Das Oxyd der Analyse I des Ad entstammte einem Oxalate, das durch mehrmalige Fällung aus stark salpetersaurer Lösung erhalten worden war.

Die Oxyde der Analysen II und III des Ad sowie die Oxyde der Analysen des Cp wurden aus einer CO_2-freien, viel Ammonnitrat enthaltenden Nitratlösung mit CO_2-freiem Ammoniak wiederholt gefällt.

Die Genauigkeit der Atomgewichtsbestimmungen dieser Elemente wird, abgesehen von der Höhe des Atomgewichtes selbst, auch dadurch im ungünstigen Sinne beeinflußt, daß die

Glühbeständigkeit der Sulfate dieser Elemente gegenüber den Sulfaten anderer seltenen Erden etwas geringer ist.

Die Funkenspektren.

Zur Erzeugung des leuchtenden Dampfes bediente ich mich ausschließlich meiner neuen Funkenapparate, die sich bekanntlich auf die Anwendung des Öffnungsfunkens stützen und die es bei richtiger Anordnung und unter Verwendung rotierender Platinpole leicht ermöglichen, die Spektren der meisten Elemente fast rein und frei von den Linien der Polsubstanz sowie völlig frei von den Luftlinien zu erhalten.

Ihrer Art nach stehen die Spektren der Öffnungsfunken in mancher Beziehung gewissermaßen zwischen den Bogenspektren und den eigentlichen Funkenspektren. Sie nähern sich in hohem Maße aber sonderbarerweise, wenigstens bei der von mir gewählten Anordnung, einmal mehr den ersteren, dann wieder den letzteren.

So ist das Funkenspektrum des Platins z. B. fast identisch mit dem Bogenspektrum, während die Öffnungsfunkenspektren der seltenen Erden beispielsweise ganz mit den Funkenspektren, wie sie Exner und Haschek erzeugt und gemessen haben, übereinstimmen.

Die Linien des Bogenspektrums des Platins koinzidierten völlig mit den Linien des Öffnungsfunkenspektrums des Platins. In keinem Falle konnte auch nur die kleinste Verschiebung ermittelt werden.

Die Funkenspektren der beiden neuen Elemente sind relativ linienarm, doch zählen sie zu den glänzendsten, die man kennt. Dies gilt namentlich für das Cassiopeïum. Die wenigen Linien, die dieser Körper im optischen Teile des Spektrums hat, erinnern etwas an das prachtvolle Spektrum des Baryums. Neben diesen Linien ist das Cp-Spektrum noch durch zwei kannelierte, hellstrahlende Banden im Grün und Blau, die etwas an das Cy-Spektrum erinnern, gekennzeichnet. Während die im Grün liegende Bande aus zahlreichen feinen Linien besteht, ist jene im Blau nebliger Art. Bei der Dispersion, die meine Apparate besitzen, gelang die Auflösung in Linien nicht. Die Lichtmaxima liegen nach dem brechbareren

Teile des Spektrums zu, der Struktur der Cy-Banden also entgegengesetzt.

Das Spektrum des Ad ist sowohl im optischen als auch im ultravioletten Teile weit linienreicher als das des Cp. Ihm fallen die meisten Linien des Yb zu. Zur Erzeugung des Spektrums diente bei allen für die Reproduktion oder Messung gemachten photographischen Aufnahmen ein Rowland'sches Konkavgitter älterer Art. Es besitzt 14473 Furchen pro engl. Zoll und einen Krümmungsradius von zirka 2 *m*. Die Länge der geteilten Fläche beträgt zirka 54 *mm*. Ich gab diesem Gitter, mit dem ich auch alle vergleichenden Aufnahmen der letzten Jahre gemacht habe, den Vorzug vor anderen, weil es neben ausgezeichneter Definition, die für meine Spektralarbeiten in hohem Maße wertvolle Eigenschaft besitzt, das gebeugte Licht nicht gleichmäßig zu verteilen, sondern es in gewissen, für die Aufnahme günstig gelegenen Spektralbezirken zu konzentrieren.[1] Infolge dieses Umstandes gelang es mir oft, Spektralaufnahmen von brillanter Schärfe für die ganze Länge des Spektrums unter Verbrauch nur weniger Milligramme der Versuchssubstanz zu machen.

Läßt man in der Richtung der optischen Achse etwa einen Sonnenstrahl auf dieses Gitter fallen und reflektiert das gebeugte Licht gegen eine Wand, so erweist sich das Spektrum der ersten Ordnung auf der einen Seite als überaus lichtstark, während das der anderen Seite ganz verblaßt ist, und dies gilt in gleicher Weise auch für die Spektren der nächst höheren Ordnungen. Sonderbarerweise bricht nun das Spektrum der 1. Ordnung bei ungefähr λ 3300 plötzlich ab, findet sich aber in der 2. Ordnung derselben Seite mit so großer Intensität wieder, daß die photographische Aufnahme für die 1. und 2. Ordnung gleichzeitig mit fast gleichbleibendem Effekt gemacht werden kann. Infolge dieses Umstandes habe ich für den Spektralbezirk von 3300 nach den kürzeren Wellenlängen hin stets in der 2. Ordnung aufgenommen.

Die hohe Empfindlichkeit unserer gewöhnlichen Trockenplatten für kurzwelliges Licht bringt es mit sich, daß die Zone,

[1] Vergl. H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. I. Bd., p. 433.

innerhalb welcher Linien der 1. und 2. Ordnung gemeinsam zur Aufnahme gelangen, eine ziemlich große, etwa 800 A. E. umfassende ist.

Da es nun bei vielen Untersuchungen, wie z. B. bei Prüfung höchst kostbarer Substanzen, von großem Werte ist, einen mehrere tausend A. E. umfassenden Spektralbezirk in einer einzigen, zur Vergleichung oder Messung direkt geeigneten Aufnahme unter möglichst reichlicher Ausnützung des Funkenlichtes zu erhalten, habe ich mich zur Sammlung des Lichtes statt der üblichen Quarzlinsen innen versilberter Hohlspiegel bedient.

Alle Wellen von 235 μμ abwärts werden, weil Silber für solche Strahlen bekanntlich durchlässig ist, vom Spiegel nicht in erheblichem Maße reflektiert, wodurch λ 4600 der 1. Ordnung sicher frei von Linien der 2. Ordnung erhalten werden konnte. Der durch eine Aufnahme auf gewöhnlichen Bromplatten festgehaltene, zur Messung direkt taugliche Teil des Spektrums reichte sonach von λ 4600 bis 2500. Die Anwendung von Hohlspiegeln empfiehlt sich der großen Lichtstärke halber, welche die Spektren hiedurch erhalten, besonders auch dann, wenn die auf die gewöhnliche Platte nicht wirksamen Teile des sichtbaren Spektrums aufgenommen werden sollen. Das aber ist, abgesehen von den Messungen der Wellenlängen, für viele vergleichende chemische Untersuchungen von großer Bedeutung. Denn gerade in diesem Teile des Spektrums kündigen sich die durch beginnende Mischungsänderungen hervorgerufenen Intensitätsunterschiede der Linien zweier Spektren am frühesten an, lange bevor sie im ultravioletten Teile erkannt werden können.

Die dieser Abhandlung beigegebenen Tafeln sprechen für die Richtigkeit des eben Gesagten in der deutlichsten Weise. Ich werde diese Verhältnisse weiter unten nochmals zur Sprache bringen.

Gitter, Spalt sowie das Gehäuse für die biegsame, aus federndem Material erzeugte Kassette sind auf einem starken, aus völlig trockenem Mahagoniholz gebauten, gesplindeten Rahmen fix zueinander aufgestellt. Der ganze Apparat ist von einem geräumigen, gleichfalls aus Mahagoniholz gemachten

Gehäuse, das innen mit schwarzem glanzlosen Samt ausgeschlagen ist, umschlossen. Der Rahmen ruht, auf Kautschukballen frei liegend, auf einem aus Winkelblech erzeugten Stativ. Der ganze Apparat ist nach allen Seiten hin einstellbar und nicht schwieriger zu transportieren als ein anderer großer Spektralapparat. Ich komme auf die ganze Einrichtung, die manches Neue bietet, in meiner demnächst zu veröffentlichenden Arbeit: »Spektroskopische Methoden der analytischen Chemie« nochmals zurück.

Fast alle Aufnahmen wurden auf hochempfindlichen, etwa $0 \cdot 8\,mm$ dicken, somit leicht biegsamen Trockenplatten von feinstem Korn gemacht. Da sich Glasplatten von solcher Dünne mittels eines geeigneten Diamanten bei nur einiger Übung ohne Splittern des Randes haarscharf schneiden lassen, so gelingt es leicht, zwei oder mehrere auf derartigen Platten aufgenommene Spektren sehr nahe aneinander zu rücken, wodurch man sie, vorausgesetzt, daß deren Aufnahme unter den ganz gleichen Versuchsbedingungen gemacht worden ist, bequem direkt miteinander vergleichen kann.

Die fixe Lage zwischen Gitter, Spalt und Platte bedingte es, daß nur eine gewisse Region der Spektren normal war.

Ich legte diesem Umstande kein großes Gewicht bei, weil es ursprünglich nicht in meiner Absicht gelegen war, ganze Spektren zwecks Ermittlung genauer Wellenlängen durchzumessen, ich vielmehr in erster Linie darauf Bedacht nahm, die Spektren in direkt vergleichbarer Form zu gewinnen. Für alle jene Fälle, bei denen sich Messungen von Linien nicht umgehen ließen oder wo es sich darum handelte, den Ort einer Linie genau zu ermitteln, wollte ich ohne große Mühe und ohne umfangreiche Hilfsmittel innerhalb weniger Minuten den gewünschten Aufschluß erhalten. Deshalb habe ich mich von den üblichen bewährten Komparatormethoden emanzipiert und maß die Spektren nach photographierten, der Längenausdehnung der Spektrogramme fast genau entsprechenden Skalen aus. Allein die geringe Schärfe, die die von gedruckten Skalen abgenommenen Teilstriche anfangs hatten, setzte nun freilich die Genauigkeit der Messung oft über Erwarten herab und beanspruchte zudem das Auge in sehr empfindlicher Weise.

Durch einige Kunstgriffe gelang es mir indes später, diesem Übelstand abzuhelfen und die Skalen so scharf zu photographieren, daß sie ohne besondere Anstrengung des Auges eine beträchtliche Vergrößerung erlaubten und sich somit zu ziemlich genauen Messungen eigneten, namentlich für die Aufnahmen im Spektrum 2. Ordnung, bei denen die A. E. etwa 0·27 *mm* des Photogrammes entsprach. Als Standardlinien benützte ich die Platinlinien. Die Wellenlängen dieser entnahm ich den Tabellen H. Kayser's über das Bogenspektrum des Platins. Ich rundete diese Zahlen, welche die Wellenlängen bekanntlich bis auf Tausendstel der A. E. angeben, für meine Zwecke auf zwei Dezimalen ab.

Die Differenzen, die zwischen den Wellenlängen von Kayser (Bogenspektrum) und jenen von Exner und Haschek (Funkenspektrum) bestehen, bedingen zumeist die Abweichungen, die zwischen meinen Messungen und denen der letztgenannten Forscher sich ergaben.

Da im optischen Teile die Anzahl der Platinlinien zu gering ist, um brauchbare Messungen zu ermöglichen, benützte ich zur Messung die Linien des Platinspektrums der 2. Ordnung, das ich zwischen den beiden anderen Spektren, stark verkürzt und dadurch leicht kenntlich gemacht, aufnahm. Die im Spektrum der Versuchssubstanz enthaltenen Platinlinien der 1. Ordnung gestatteten dann eine Kontrolle einer eventuellen Verschiebung.

Ein Abweichen der Linien infolge der Höhenlage des Aufnahmeortes (800 *m* Seehöhe) konnte ich nicht konstatieren.

Die Spaltbreite betrug bei allen Aufnahmen zirka 0·01 *mm*.

Als Stromquelle diente eine für Lichtbetrieb gebaute Akkumulatorenbatterie von 50 Volt Klemmenspannung. Bei allen in dieser Abhandlung besprochenen Aufnahmen war in den Stromkreis ein konstanter Widerstand von 25 Ohm eingeschaltet. Die zur Erzeugung der Funken verfügbare Intensität war demnach eine ziemlich geringe, so daß die aus 1·4 *mm* dicken Platindrähten gebildeten positiven Pole stets nur an ihren Enden in schwaches Glühen kamen.

Als Sensibilisator für die Aufnahmen im sichtbaren Teile habe ich Äthylrot verwendet. Da über die sensibilisierende

Wirkung dieses Farbstoffes verschiedene Publikationen vorliegen, so kann ich sie als bekannt voraussetzen. Ich habe zumeist ihrer hohen Empfindlichkeit wegen mit feuchten Platten gearbeitet, und zwar exponierte ich sie immer unmittelbar nach der Sensibilisierung, weil bei längerem Liegen, vermutlich durch den CO_2-Gehalt der Luft, die Empfindlichkeit alsbald beträchtlich sank. Anhaftende Wassertröpfchen strich ich mit einem breiten, feinen Pinsel ab. Daß die Gradation der sensibilisierten Platten manches zu wünschen übrig ließ, braucht wohl kaum besonders hervorgehoben zu werden.

Teils um die Intensität der Linien besser schätzen, teils um etwa vorhandene Verunreinigungen sicherer erkennen zu können, habe ich unter möglichst gleichen Versuchsbedingungen, und zwar für sämtliche Bereiche des Spektrums, stets mehrere Aufnahmen bei verschieden langer Expositionszeit gemacht. So für den Bereich von λ 4600 bis 2500 solche mit Belichtungszeiten von 1, 10, 100, 180 und 200 Sekunden, bei Cp um jede Spur etwa vorhandener Verunreinigungen zu finden, auch eine mit 500 Sekunden. Im sichtbaren Teile begnügte ich mich mit drei Aufnahmen von 60, 200 und 600 Sekunden Belichtungszeit. Die Schätzung der Intensität der Linien in diesem Teile habe ich mitunter auch nach okularer Beobachtung gemacht, weil die sensibilisierten Platten gegenüber den gewöhnlichen ganz andere, weit unregelmäßiger verlaufende Empfindlichkeitsgrenzen besitzen. Natürlich entbehren diese ebenso wie die anderen Zahlen jeder wissenschaftlichen Grundlage.

In den folgenden Tabellen habe ich die mit Hilfe der obgenannten Platten erzielten Messungsergebnisse, soweit sie sich auf die intensiveren Linien beziehen, zusammengestellt.

Im Bereiche von 4600 bis 2500 finden sich alle starken Linien verzeichnet, die auf den Platten, deren Belichtungszeit 100 Sekunden betrug, zu sehen waren, ausgenommen diejenigen, die von der Substanz der Pole stammten, wie die Pt-Linien und einige Linien des Pd, Ir und Cu.

Ich habe speziell diese Belichtungszeit gewählt, weil diese Photogramme in Bezug auf die Intensität der Linien den von Exner und Haschek aufgenommenen sehr ähnlich waren

und somit die von den genannten Forschern gemachten Angaben mit meinen verglichen und ihnen gegenübergestellt werden konnten. Der Vollständigkeit halber habe ich auch jene Wellenlängen aufgenommen, die Exner und Haschek für das Bogenspektrum des Ytterbiums angeben. Die für die chemische Forschung so überaus wichtigen Spektralarbeiten Exner's und Haschek's setze ich im übrigen als bekannt voraus.

Aus den Intensitätsverhältnissen der Linien für den Bereich von 4600 bis 2500 ersieht man, daß die Öffnungsfunkenspektren der in Rede stehenden seltenen Erden den durch hochgespannte Ströme erzeugten Funkenspektren sehr ähnlich sind.

Für alle im Bereiche der 1. Ordnung, d. i. von 4600 bis 3300, gemachten Messungen habe ich die Exner'schen Zahlen zumeist unverändert angegeben, sofern die von mir ermittelten gegenüber jenen keine größere Differenz aufwiesen als 0·05 A. E. Für die im Bereiche der 2. Ordnung liegenden Messungen habe ich diese zulässige Differenz auf etwa 0·03 A. E. erniedrigt. In diesem Bereiche finden sich demzufolge ziemlich viele Zahlen, die von denen Exner's abweichen. Diese Verschiedenheiten lassen sich aber in den meisten Fällen auf die bereits oben erwähnten, zwischen den Zahlen Kayser's und Exner's bestehenden Differenzen zurückführen.

Zur Ergänzung dieser Tabellen habe ich der vorliegenden Arbeit auch eine bildliche Darstellung der Spektren angefügt. Obzwar die Schwierigkeiten, die einer guten Reproduktion von Spektralphotogrammen im Wege stehen, bekanntlich recht erheblich sind, schienen sie mir dennoch in dem vorliegenden Falle den Vorteilen gegenüber, welche die naturgetreue Abbildung bietet, nicht in Betracht kommen zu sollen. Denn erstens können die Funkenspektren der neuen Elemente sowohl in ihrer Beziehung zueinander als auch zu Ytterbium — und das ist wohl das wichtigste in dieser Arbeit — nur an der Hand guter Bilder kurz und leicht verständlich besprochen werden; zweitens handelt es sich hier um überaus seltene, sehr schwierig darzustellende Elemente, die selbst in den kleinen, zur Funkenerzeugung nötigen Mengen nicht oder

höchst schwer zu beschaffen sein werden, deren Spektren aber — und dies gilt besonders für Cp — durchaus nicht durch die Lage der Linien allein, sondern gerade durch deren Charakter und Beschaffenheit gekennzeichnet werden.

Auf Grund guter Reproduktionen kann man sich zudem mit Hilfe der Wellenlängentafeln leicht für jedes Instrument direkt vergleichbare Aufnahmen machen, mit deren Hilfe ein zu untersuchendes Spektrum leicht und schnell geprüft werden kann. Das alles aber ist für die chemische Forschung in vielen Fällen von Wichtigkeit. Freilich gilt hiebei als Voraussetzung, daß zur Erzeugung des leuchtenden, das Spektrum gebenden Dampfes stets dieselben Vorrichtungen unter möglichst gleichen Versuchsbedingungen angewendet werden. Sämtliche Bilder sind direkt auf photographischem Wege erhalten worden. Sie umfassen die Region von 6000 bis 2600.

Zur Entwicklung der Platten benütze ich ausschließlich Hydrochinon. Von dem Bestreben geleitet, die Halbtöne sowie auch die schwächeren Linien voll zur Geltung zu bringen, vermied ich, gemäß den Vorschriften der photographischen Technik, alles, was die Kontraste hätte beträchtlich steigern können. Die Bilder haben dadurch freilich manches Bestechende eingebüßt, an instruktiver Deutlichkeit aber erheblich gewonnen.

Die Linien der Spektren sind ohne jede Retouche und ohne jede Korrektur geblieben, so daß sie einen möglichst getreuen Ausdruck der Spektralerscheinung darbieten, soweit dies eben mit Hilfe der Photographie möglich ist.

Zur Funkenerzeugung verwendete ich ausschließlich reine wässerige Nitratlösungen von ungefähr 10% Oxydgehalt.

Die über dem Spektrum angebrachte Skala soll lediglich zur leichteren Orientierung dienen; die Wellenlängen selbst müssen daher stets aus der Tabelle entnommen werden.

Die Tafeln von λ 6000 bis 3300 (1. Ordnung) sind Vergrößerungen im Verhältnisse von 1 : 2, jene von 3300 bis 2600 (2. Ordnung) sind in natürlicher Größe wiedergegeben.

Zu diesen Aufnahmen verwendete ich dieselben Präparate wie zu den für die Messung bestimmten.

Das erste Spektrum ist das des Ytterbiums (Mittelfraktion). Belichtungszeit für alle Platten war 200 Sekunden.

Das zweite Spektrum ist Ad, das dritte Cp. Belichtungszeit für alle Platten 180 Sekunden.

Das vierte Spektrum, der Breite nach nur halb so groß gehalten als die anderen, ist das Spektrum des Platins. Belichtungszeit 100 Sekunden.

Die Pole wurden, um die Platinlinien etwas zurückzuhalten, während jeder Aufnahme wiederholt mit Lösung versorgt.

Bei allgemeiner Betrachtung der Bilder fällt zunächst die große Verschiedenheit auf, die die Spektren von Ad und Cp im optischen Teile, dem Aufnahmsgebiete der sensibilisierten Platten, zeigen. Hier teilt sich das Spektrum des Yb, von der Intensität der Linien natürlich abgesehen, geradewegs in die beiden anderen. Nicht ganz so im violetten und ultravioletten Teile, dem eigentlichen Bereiche unserer hochempfindlichen Bromplatten. Wenngleich sich das Ytterbiumspektrum auch in diesen Regionen ziemlich deutlich als die Summe der beiden anderen Spektren zu erkennen gibt, so sind diese selbst unter sich doch viel ähnlicher. Denn fast jede starke Linie im Spektrum des einen Elementes hat ihre wenn auch meist schwache Gegenlinie in dem Spektrum des anderen. Ich habe diese eigentümlichen, für die Anwendung der Spektralanalyse bei analytisch-chemischen Arbeiten wichtigen Erscheinungen bereits oben berührt.

In dem gegebenen Falle könnte man freilich unter anderem einwenden, daß, weil die Belichtungszeit für sämtliche Platten die gleiche war, die violetten und ultravioletten Strahlen infolge der höheren Lichtempfindlichkeit der Platten eben stärker wirkten als jene im sichtbaren Teile gelegenen. Das mag für die gelben Strahlen richtig sein, für die blaugrünen aber gilt dies nicht. Die eigentlichen Ursachen liegen weit verborgener.

Noch deutlicher treten die betonten Unterschiede bei Betrachtung der Platinlinien hervor. Da zur Funkenerzeugung stets nur Platinpole verwendet wurden, so mußten sich alle auf die Pole gebrachten Substanzen während der Funkenbildung in gewissem Grade mit Platin verunreinigen oder, besser gesagt, bestand die eigentlich funkengebende Substanz aus einer Legierung von Erdmetall und Platin, wie sie sich, nebenbei bemerkt, tatsächlich an den peripheren Teilen des

Poles chemisch nachweisen läßt. Man vergleiche nun das Verhalten der Linien λ 5301·18 im Blaugrün mit jenem der Linie λ 2998·09 im Ultraviolett. Während die eine trotz ihrer außerordentlichen Intensität im Spektrum der Erden kaum erkennbar ist, ist die andere bei viel geringerer Stärke in allen Spektren scharf und deutlich sichtbar. Um diese merkwürdigen Unterschiede noch markanter zu machen, habe ich die Spektralzone von 4700 bis 4530 doppelt abgebildet, und zwar nach der Aufnahme auf der sensibilisierten Platte, wie auch nach jener auf der gewöhnlichen Bromplatte. Bezüglich der letzteren muß ich bemerken, daß sie absichtlich unter Ausschluß eines Strahlenfilters gemacht worden ist, weshalb sich darin einige schwache, jedoch nicht weiter störende Linien 2. Ordnung finden. Man beachte nun die Platinlinie 4552·59 in den beiden Teilen.

Im Platinspektrum der sensibilisierten Platte ist diese Linie höchst intensiv, im Erdspektrum dagegen kaum sichtbar; während sie im Pt-Spektrum der Bromplatte wenig stark ist, tritt sie im Erdspektrum scharf und deutlich hervor.

Vergleicht man nun die Photogramme der sensibilisierten Platten okular mit dem Spektrum selbst, so ergibt sich im großen und ganzen eine auffallende Übereinstimmung, eine Erscheinung, die übrigens eine sehr einfache Erklärung zuläßt. Was für die besprochenen Linien gilt, hat auch für alle anderen in Frage kommenden Linien und, soweit ich es heute überblicken kann, für alle Spektren Geltung. Die Empfindlichkeit der Spektralreaktion ist im violetten und ultravioletten Teile des Spektrums, dem Wirkungsbereiche der gewöhnlichen Trockenplatte, weit größer als im sichtbaren Teil und nimmt in diesem gegen das weniger brechbare Ende stetig ab. Deshalb müssen in allen Fällen, wo es sich darum handelt, beginnende Mischungsänderungen festzustellen, die Spektralprüfungen im sichtbaren Teile und zwar okular oder mit möglichst hoch sensibilisierten, nassen Platten gemacht werden. Ich habe diese Verhältnisse in aller Kürze an dieser Stelle zur Sprache gebracht, teils weil sie mir zur richtigen Beurteilung der Tafeln wichtig schienen, teils weil ich glaube, daß sie, bei chemischen Arbeiten bisher außer Acht gelassen, je eher je besser zur allgemeinen Beachtung gelangen sollen.

Sie erschöpfend zu behandeln, muß ich mir allerdings für eine spätere Arbeit vorbehalten, um so mehr, als dies ohne eingehende Erörterung über die Art der photochemischen Prozesse, die sich in der Platte selbst abspielen und die noch mancher Aufklärung bedürfen, nicht möglich wäre.

In allen Spektren finden sich mehrere Ca-Linien, so insbesondere λ 3968·16 und 3933·80. Die Intensität der ersten Linie wird in den Wellenlängentabellen von Exner und Haschek mit 500, die der letzteren mit 1000 angeführt. Kleine Spuren von Calcium waren übrigens in allen Präparaten nachweisbar. Es gelang durch die bekannten chemisch-analytischen Verfahren nicht, sie völlig den Erden zu entziehen. Andere Methoden, die zur exakten Scheidung geführt hätten, ließen sich mit Rücksicht auf die geringe Menge der vorliegenden Proben nicht anwenden.

Das gleichmäßige Auftreten des Calciums in diesen Fraktionen, die, wie erinnerlich, durch fraktionierte Kristallisation aus ammoniakalischen Ammonoxalatlösungen gewonnen worden waren, war höchst befremdend; ich unterließ es deshalb nicht, das Ca dieser Präparate näher zu prüfen. Durch vorsichtiges Fällen der gut ausgekochten, reichlich Ammonsalze enthaltenden Erdmetallösung mit CO_2-freiem Ammoniak gelang es mir, eine winzige Menge Ca rein zu extrahieren. Das Funkenspektrum, das diese Probe gab, war identisch mit dem normalen Spektrum des Calciums; keine einzige Linie ließ irgendwelche Intensitätsunterschiede erkennen.

Im ultravioletten Teile des Ad-Spektrums sind Linien vorhanden, die im Yb-Spektrum nicht oder fast nicht zu sehen sind; es sind dies Linien der Thuliumelemente.

Schließlich habe ich noch anzuführen, daß sich in der oberwähnten Aufnahme des Cp-Spektrums, deren Belichtungszeit 500 Sekunden betrug, auch einige ganz schwache Fe-Linien und eine sehr schwache Mg-Linie erkennbar waren. Linien anderer Körper fanden sich darin nicht.

Mehrere Linien finden sich, namentlich im Ultraviolett, in allen drei Spektren mit ähnlicher Intensität; ich habe sie in den Tabellen mit dem Vermerk »g. L.«, d. h. gemeinsame Linien, besonders hervorgehoben.

Es ist nicht wahrscheinlich, daß dies nur scheinbare Koinzidenzen sind. Denn diese sonderbare Erscheinung tritt bei allen chemisch einander sehr nahe stehenden Elementen wieder auf. So z. B. auch bei Neodym und Praseodym.

Schließlich habe ich noch einer dritten Gruppe von Linien zu gedenken, die in den Spektren der Mittelfraktionen am stärksten sind; namentlich auf den sensibilisierten Platten bei langer Belichtungszeit (600 Sekunden) treten sie deutlich hervor.

Zu diesen zählen beispielsweise die Linien 5104·60, 5067·40, 5009·72, die in den Spektren von Ad und Cp keine entsprechend markanten Gegenlinien aufweisen. Alle diese Linien sprechen dafür, daß zwischen Ad und Cp noch ein drittes Yb-Element, wenn auch nicht in besonders reichlichem Maße, sich finde. Diesen Körper in halbwegs reinem Zustande zu gewinnen, ist leider aussichtslos. Denn zu seiner Darstellung würden die Trennungsverfahren, vorausgesetzt, daß die Trennungstendenz stetig die gleiche bliebe, was aber durchaus nicht sicher ist, viele Jahrzehnte währen müssen.

Zur Abwehr gewisser Prioritätsansprüche, die man jüngst geltend zu machen versucht hat, sei mir noch eine kurze persönliche Bemerkung gestattet. Die Zerlegung des Ytterbiums in zwei neue Elemente habe ich anfangs 1905 festgestellt.

Im März desselben Jahres berichtete ich über diese Entdeckung an die kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. Dieser zwar kurz, aber ganz bestimmt gefaßte Bericht ist im akademischen Anzeiger Nr. X, Jahrgang 1905, erschienen. Es heißt darin unter anderem wörtlich:

»Es (Yb) besteht hauptsächlich aus zwei Elementen. Die Funkenspektren der neuen Elemente sind Teile des Ytterbiumspektrums und kann dieses als Summe der beiden neuen Spektren gelten. Einzelne Linien scheinen beiden Elementen gemeinsam zu sein.«

Dieser Bericht ging später in zahlreiche Fachschriften über und gelangte so zur allgemeinen Kenntnis.

Wellenlängentafeln.

Yb nach Thalén[1]	Yb der Mittelfraktionen		Ad		Cp	
Funken-spek-trum	Öffnungs-funkenspektrum	*i*	Öffnungs-funkenspektrum	*i*	Öffnungs-funkenspektrum	*i*
6221·0					6222·0	50
6159·5					6160·20	20
6004·0						
5983·5	5984·2 unscharf	3			5984 unscharf	30
	5897·54	1	5897·56	1		
5836·0	5837·20	2	5837	2		
5818·0	5819·60	1	5819·54	1		
5770·0	5771·94	1	5771·94	1		
5729·5	5730·20	1	5730·20	1		
5651·0	5652·20	3	5652·16	3		
5587·5	5588·68	5	5588·66	5		
5555·5	5556·64	10	5556·6	10		
5476·0	5476·94	50			5476·94	200
5447·5	5449·4	5	5449·4	3		
5431·7	5432·76	5	5432·76	5		
5426·5	5426·9	1	5426·92	1		
5389·0	5390·00	1	5390·00	1		
5367·0	5368·5 unscharf nach Violett	1	5368·46 unscharf nach Violett	1		
	5358·8	5	5358·7	5		
5352·0	5353·00	50	5353·00	50		

[1] Öfvers. K. Vetensk. Akad. Förhandl. 1881.

Yb nach Thalén	Yb der Mittelfraktionen		Ad		Cp	
Funken-spek-trum	Öffnungs-funkenspektrum	*i*	Öffnungs-funkenspektrum	*i*	Öffnungs-funkenspektrum	*i*
5346·5	5347·40	20	5347·40	20		
5345·0	5345·90	20	5345·86	20		
5334·0	5335·20	50	5335·16	50		
5279·0	5279·60	10	5279·64	10		
5257·0	5257·60	10	5257·60	10	5258—5160 neblige Banden	
5239·5	5240·68	1	5240·64	1		
5183·5	5184·2	1	5184·2	1		
	5147·00	1	5147·00	1		
5134·7	5136·00	1	5136·00	1		
	5135·24	3			5135·18	20
	5104·60	1				
	5067·40	1				
	5050·00	1				
	5009·72	5				
	5001·24	1			5001·24	5
4993·5	4994·30	20			4994·32	100
4936·5	4937·60	20	4937·56	5		
4935·0	4936·00	10	4936·00	5		
					4921·80	3
					4905·0	3
					4865·6	5
					4839·80	5

Yb nach Thalén	Yb der Mittelfraktionen		Ad		Cp	
Funken-spek-trum	Öffnungs-funkenspektrum	*i*	Öffnungs-funkenspektrum	*i*	Öffnungs-funkenspektrum	*i*
	4837·0	15	4837·0	5		
	4820·4	10	4820·4	5		
	4818·6	3				
4785·5	4786·76	50	4786·76	50	4786·8	5
	4785·6	50			4785·54	50
					4748·4	3
4725·0	g. L. 4726	50	g. L. 4726	50	g. L. 4726	10
	Neblige Banden mit Maximum nach Violett 4712	3			Unscharfe Linien mit nebligen Banden. Maximum nach Violett 4708	5
					4695·4	5
4682·5	4684	10			4684	30
					4672·4	15
					4662	10

Yb nach Exner und Haschek 1. O.				**Yb** der Mittelfraktionen 1. O.		**Ad** 1. O.		**Cp** 1. O.	
Bogenspektrum	*i*	Funkenspektrum	*i*	Öffnungs-funkenspektrum	*i*	Öffnungs-funkenspektrum	*i*	Öffnungs-funkenspektrum	*i*
4553·76	1	4553·80	3	4553·80	3	4553·80	5		
4518·73	10	4518·76	3	4518·76	4			4518·76	10
4515·31	2	4515·39	4	4515·35	5	4515·32	8		
4439·38	10	4439·37	2	4439·37	2	4439·37	1		
4409·50	1	4409·53	1	4409·53	1	4409·53	1		
		4402·46	3	4402·46	2	4402·46	2		
		4393·01	1	4393·01	1				
4370·99	1	4370·98	4	4370·98	4	4370·98	4		
		4342·25	2	4342·25	2			4342·25	3
		4339·26	1	4339·26	1	4339·26	1		
4322·42	1+	4322·38	2	4322·38	2	4322·38	2		
4317·11	1	4317·15	5 r.	4317·15	5	4317·15	5		
		4257·84	2	4257·84	3	4257·84	3		
4255·96	1	4255·98	2	4255·98	2	4255·98	1		
4252·70	1	4252·72	3	4252·72	3	4252·72	4		
		4242·31	1 Tm?			Tu α 4242·31	3		

		4234·70	2	4234·70	2	4234·70	2		
				(Ca) 4226·88	3			(Ca) 4226·88	1
4218·81	4	4218·71	5	4218·71	4	4218·71	5		
4190·49	1+	4190·48	5	4190·48	5	4190·48	5		
		4187·1	1+ br.	4187·10	1	4187·00 unscharf	1		
4184·43	4	4184·41	10	4184·41	10	4184·41	1	4184·41	20
4181·01	5	4181·01	5 r.	4181·01	15	4181·01	20	4181·00 unscharf	2
4170·31	1	4170·27	3	4170·27	3	4170·27	3		
4149·22	8	4149·23	3	4149·23	2	4149·23	1		
4135·25	2	4135·24	10	4135·24	5	4135·24	8	4135·24	1
4124·89	5	4124·89	2	4124·89	2			4124·89	8
		4123·01	2	4123·01	1				
		4113·21	2	4113·21	1				
4105·99	3 (Tm)	4106·02	1 (Tm)?			Tu α! 4106·02	3		
		4098·05	1	4098·05	1				
4094·34	3 (Tm)	4094·35	1+ Tm?			Tu! 4094·32	3		
		4089·85	2	4089·85	1				
4077·44	1	4077·41	5	4077·41	4	4077·41	5		
4056·31	1	4056·32	4	4056·32	4	4056·32	2	4046·00 Fe? (Fe = 4045·99)	1

Yb nach Exner und Haschek 1. O.				Yb der Mittelfraktionen 1. O.		Ad 1. O.		Cp 1. O.	
Bogenspektrum	*i*	Funkenspektrum	*i*	Öffnungs-funkenspektrum	*i*	Öffnungs-funkenspektrum	*i*	Öffnungs-funkenspektrum	*i*
4054·65	2	4054·63	1					4054·63	2
		4043·27	2	4043·27	1	4043·26	1		
		4040·30	2	4040·30	2	4040·30	1		
		3996·69	1 Tm?			3996·69	2		
3991·09	8	3991·05	3	3991·05	2	3991·05	1		
3988·16	500 u.	3988·16	15	3988·16	50	3988·16	30	3988·16	10
				(Ca) 3968·64	10	(Ca) 3968·64	3	(Ca) 3968·64	4
		3938·70	3	3938·70	1	3938·70	1		
		3938·41	3	3938·41	1	3938·41	1		
		3937·85	1+					3937·85	2
				(Ca) 3933·81	20	(Ca) 3933·81	6	(Ca) 3933·81	8
		3906·05	2	3906·06	1				
3904·96	1	3905·02	6	3905·02	4	3905·02	4		
		3887·48	4	3887·48	3	3887·48	3		

				3883·50 (Cy?) schwache (Cy?) Banden		3883·50 (Cy?) sehr schwache (Cy?) Banden	2		
3876·80	1	3876·82	3+	3876·82	6			3876·82	15
						(Tu α) 3848·16	5		
								3841·32	3
								(Fe?) 3820·59	1
3816·33	2	3816·39	5	3816·39 d.	5	3816·39 d.	3		
		3807·72	4	3807·72	3	3807·72	3		
						(Tu α) 3795·95	4		
3782·70	1	3782·73	5	3782·73	5	3782·73	4		
3773·62	1	3773·63	3	3773·63	1				
3770·27	10	3770·31	3	3770·31	1				
		3766·24	3	3766·24	1				
		3762·71	3	3762·71	2	3762·71	1		
		3762·08	2 Tm?			(Tu α) 3762·08	3		
		3761·51	2 Tm?			(Tu α) 3761·51	3		
		3761·16	3	3761·16	1	3761·16	2		
		3749·87	4	3749·87	3	3749·87	3		
		3744·20	1+			3744·20	2		

Yb nach Exner und Haschek 1. O.				**Yb** der Mittelfraktionen 1. O.		**Ad** 1. O.		**Cp** 1. O.	
Bogenspektrum	*i*	Funkenspektrum	*i*	Öffnungs-funkenspektrum	*i*	Öffnungs-funkenspektrum	*i*	Öffnungs-funkenspektrum	*i*
		3734·25	1 Tm?			(Tu) 3734·25	2		
		3730·54	2	3730·54	2	3730·54	2		
3724·35	1	3724·39	6	3724·39	4	3724·39	4		
3722·43	1	3722·47	6	3722·47	4	3722·47	4		
3718·04	3 (Tm)	3718·04	1 Tm?			(Tu α) 3718·04	2		
3710·47	1 Y?	3710·47	4	3710·47	1	3710·47	2		
3708·79	1	3708·77	2	3708·77	1	3708·77	1		
		3703·54	3	3703·54	1	3703·54	1		
3698·75	1	3698·71	6	3698·71	5	3698·71	5		
3694·37	200 u.	3694·35	200	3694·35	200	3694·35	200	3694·35	20
3690·74	1	3690·70	6	3690·70	8	3690·70	3		
		3678·15	1+					3678·15	1
3675·23	2	3675·23	10	3675·23	8	3675·23	8		
3670·85	1	3670·85	5	3670·85	3	3670·85	3		
3669·82	3	3669·83	5 r.	3669·83	10	3669·83	10		

		3664·90	2	3664·90	1	unscharf 3664·40			
		3664·70	2	3664·70	1	unscharf 3664·70			
3647·92	3	3647·93	1	3647·93	1			3647·93	3
3644·35	1+	3644·36	3	3644·36	1	3644·36	1		
3637·92	3	3637·90	6	3637·90	5	3637·90	5		
3636·40	2	3636·38	1					3636·38	1
		3632·6	1+	3632·60	1 d.				
		3630·06	2	3630·06	1				
3624·15	2	3624·12	4	3624·12	3			3624·12	6
		3621·15	3	3621·15	1	3621·15	1		
3619·95	3	3619·99	10	3619·99	8	3619·99	10		
3611·45	1	3611·46	4	3611·46	3	3611·46	3		
3610·39	1	3610·38	3	3610·38	1	3610·38	1		
3606·61	2	3606·61	8	3606·61	8	3606·61	8		
		3603·99	2	3603·99	1	3603·99	1		
3585·59	3	3585·62	6	3585·62	8	3585·62	10	3585·62	1
		3577·18	4	3577·18	2	3577·18	2		
		3572·66	1+	3572·66	2	3572·66	2		
3570·70	1	3570·73	5	3570·73	4	3570·73	4		
3567·99	4	3568·00	2	3568·00	2			3568·00	6
		3567·29	4	3567·29	2	3567·29	2		

Yb nach Exner und Haschek 1. O.				Yb der Mittelfraktionen 1. O.		Ad 1. O.		Cp 1. O.	
Bogenspektrum	*i*	Funkenspektrum	*i*	Öffnungs-funkenspektrum	*i*	Öffnungs-funkenspektrum	*i*	Öffnungs-funkenspektrum	*i*
		3564·11	3	3564·11	2	3564·11	2		
3560·85	2	3560·90	10	3560·90	10	3560·90	10		
3560·48	3	3560·50	5	3560·50	5	3560·50	5		
3554·59	4	3554·60	10	3554·60	10	3554·60	2	3554·60	30
		3552·49	2	3552·49	1	3552·49	1		
		3550·00	5	3550·00	5	3550·00	5		
3520·42	2	3520·48	8	3520·48	8	3520·48	8		
		3518·31	3	3518·31	1	3518·31	1		
		3516·02	3	3516·02	1	3516·02	1		
3507·96	1			3507·96	2	3507·96	3		
3507·54	10 d.?	3507·56	6 d.	3507·56	8	3507·56 unscharf	1	3507·56	30
3485·91	1	3485·90	3	3485·90	2	3485·90	2		
3479·00	5	3478·99	20	3478·99	10	3478·99	10	3478·99	2
3476·45	6	3476·48	3	3476·48	3	3476·48	3		
3474·98	1	3474·95	2	3474·95	1	3474·95	1		

3472·64	6	3472·66	10	3472·66	10	3472·66 unscharf	1	3472·66	20
3464·60	3 + r.	3464·53	3	3464·53	3	3464·53	3		
		3462·36	1 Tm?			(Tu α) 3462·36	2		
3461·83	1	3461·87	2	3461·87	1				
3458·50	2	3458·43	5	3458·43	5	3458·43	4		
3454·21	3 r.	3454·25	15	3454·25	10	3454·25	10	3454·25 unscharf	1
3447·02	1	3447·02	2	3447·02	1	3447·02	1		
		3441·65	1 Tm?			(Tu α) 3441·65	2		
3438·97	2	3439·00	4	3439·00	4	3439·00	4		
3438·85	1	3438·82	3	3438·82	3	3438·82	3		
3436·57	1	3436·60	3	3436·60	1	3436·60	1		
3428·60	1	3428·62	4	3428·62	3	3428·62	3		
		3425·24	1 Tm?			(Tu α) 3425·24	2		
3401·17	1	3401·16	3	3401·16	1	3401·16	1		
3397·21	5	3397·25	10	3397·25	10	3397·25 unscharf	1	3397·25	20
3391·24	1	3391·26	3	3391·26	1	3391·26	1		
3385·65	2	3385·70	1					3385·70	1
3379·97	1	3379·93	3	3380·00	1	3380·00	1		

Yb nach Exner und Haschek 1. O.				Yb der Mittelfraktionen 1. O.		Ad 1. O.		Cp 1. O.	
Bogenspektrum	*i*	Funkenspektrum	*i*	Öffnungs-funkenspektrum	*i*	Öffnungs-funkenspektrum	*i*	Öffnungs-funkenspektrum	*i*
3376·65	3	3376·65	1					3376·65	3
3375·63	2	3375·67	5	3375·67	5	3375·67	5		
		3362·79	1 Tm?			(Tu α) 3362·79	2		
		3359·72	2	3359·72	2			3359·72	5
3347·67	1	3347·69	4	3347·69	4	3347·69	4		
		3343·19	3	3343·19	2	3343·19	2		
3333·19	1	3333·18	3	3333·18	2	3333·18	2		
3319·34	1	3319·32	4	3319·32	2	3319·37	2		
		3312·27	1	3312·27	1			3312·27	3
		3305·89	5	3305·89	2	3305·89	3		

Yb nach Exner und Haschek 1. O.				Yb der Mittelfraktionen 2. O.		Ad 2. O.		Cp 2. O.	
Bogenspektrum	*i*	Funkenspektrum	*i*	Öffnungs-funkenspektrum	*i*	Öffnungs-funkenspektrum	*i*	Öffnungs-funkenspektrum	*i*
3289·50	100	3289·52	100	g. L.? 3289·52	100	g. L.? 3289·52	100	g. L.? 3289·52	20
3281·90	4	3281·91	1					3281·87	6
3279·09	3	3279·15	1					3279·15	3
3261·64	2	3261·67	3	3261·67	3	3261·67	3		
3254·44	4	3254·52	6	3254·40	3			3254·45 unscharf	8
3192·99	3	3193·02	7	3193·00	2	3193·00	2		
3154·00	1	3153·98	4	3154·00	1	3154·00	1		
3141·06	2	3141·02	5	3141·06	2	3141·06	1		
3117·92	2	3117·90	4	3117·90	2	3117·90	2		
3108·01	3	3107·91 u. r.	5	3108·00 unscharf	4	3108·00 doppelt	5		
3094·02	1	3093·98	4	3094·00	2	3094·00	2		
3089·23	2	3089·19	3	3089·19	1	3089·19	2		
3077·74	4	3077·71	8	3077·73	8			3077·74	10
3065·17	2	3065·17	4	3065·17	2	3065·17	2		

Yb nach Exner und Haschek 1. O.				**Yb** der Mittelfraktionen 2. O.		**Ad** 2. O.		**Cp** 2. O.	
Bogenspektrum	*i*	Funkenspektrum	*i*	Öffnungs-funkenspektrum	*i*	Öffnungs-funkenspektrum	*i*	Öffnungs-funkenspektrum	*i*
		3058·04	8	3058·00	2			3057·96	4
3056·84	2	3056·83	5	3056·84 (unscharf)	4			3056·85 unscharf	8
		3039·77	2	3039·80	1	3039·77	1		
3031·23	5	3031·27	4	3031·25	4	3031·25	5		
3026·76	2	3026·78	5	3026·78	4	3026·78	5		
3020·73	2			3020·73	5			3020·73	8
3017·67	2	3017·69	5	3017·62	4	3017·62	5		
3014·57	1	3014·59	3	3014·57	1	3014·57	1		
3010·75	1	3010·75	3	3010·75	1	3010·75	1		
3009·51	1	3009·51	4	3009·50	3	3009·51	3		
3005·90	3	3005·91	10	3005·91	8	3005·91	8	3005·91	1
		3002·74	2	3002·74	1	3002·74	1		
		3000·60	5	3000·60	3	3000·60	3		
		2995·99	1	2996·00	1	2996·00	1		

2994·94	2	2994·96	5	2994·95	4	2994·95	4		
2991·97	1	2992·00	2	2992·00	1	2992·00	1		
		2990·51	2	2990·50	1	2990·50	1		
2985·18	1	2985·20	3	2985·20	3	2985·20	3		
2984·11	2	2984·11	5	2984·11	5	2984·11	5		
				unscharf					
		2970·95	2	2970·95	1	2970·95	1		
2970·70	5	2970·71	3	2970·65	5	2970·65	6	2970·71	1
2969·96	2	2969·96	3	2969·96	3			2969·96	6
		2966·87	2	2966·87	1	2966·87	1		
2964·87	1	2964·87	4	2964·87	4	2964·87	4		
2963·46	3	2963·49	8	2963·55	3	2963·45	1	2963·47	10
				unscharf		und 3 feine Linien			
				2963·45	5				
				unscharf					
2962·66	1	2962·63	2	2962·63	1	2962·63	2		
2951·84	1	2951·80	2	2951·80	2			2951·80	4
		2946·44	2	2946·44	1	2946·44	1		
2946·01	1	2946·02	5	2946·02	5	2946·02	5		
		2940·68	3	2940·68	1	2940·68	1		
2935·22	1	2935·23	2	2935·23	1	2935·23	1		
		2927·96	1	2927·96	1	2927·96	1		

Yb nach Exner und Haschek 1. O.				Yb der Mittelfraktionen 2. O.		Ad 2. O.		Cp 2. O.	
Bogenspektrum	*i*	Funkenspektrum	*i*	Öffnungs-funkenspektrum	*i*	Öffnungs-funkenspektrum	*i*	Öffnungs-funkenspektrum	*i*
		2924·34	2	2924·34	1	2924·34	1		
2921·24	1	2921·25	2	2921·25	1	2921·25	1		
2919·46	2	2919·48	7	2919·48	7	2919·48	7		
2915·38	1	2915·40	3	2915·40	3	2915·40	3		
2914·34	1	2914·32	5	2914·32	5	2914·32	5		
2911·52	4	2911·53	10	2911·55 unscharf	3	2911·55 und nebliges Band	3	2911·53	50
				2911·48 unscharf	8				
		2909·60	2	2909·60	1	2909·60	1		
		2909·30	1	2909·30	1				
		2906·50	4	2906·50	1				
2900·45	3	2900·43	5	2900·45	5			2900·45	15
2899·84	1	2899·83	2	2899·83	1	2899·83	1		
		2897·03	2	2897·03	1	2897·03	1		
2894·96	3	2895·02	7 r.	2895·02	10			2894·98	25

2891·53	8			g. L. 2891·52 nach d. k. Wellen verbreit. u. unscharf	10	g. L. 2891·52	10	g. L. 2891·52	4
2888·16	1	2888·12	4	2888·12	3	2888·12	3		
2886·36	1	2886·37	3	2886·37	2	2886·37	2		
		2886·06	1	2886·06	1	2886·06	1		
		2870·18	2	2870·18	1	2870·18	1		
2867·15	2	2867·16	5	2867·16	5	2867·16	5		
2861·44	1	2861·39	9	2861·45	4	2861·44	4		
2861·34	1			2861·32	4	2861·33	4		
2860·52	1	2860·53	3	2860·50	2	2860·50	2		
2859·90	3	2859·92	5	g. L. 2859·92	5	g. L. 2859·92	5	g. L. 2859·92	1
2859·50	1	2859·50	4	2859·50	4	2859·50	4		
2858·54	1	2858·51 d.	3	2858·54	1	2858·54	1		
2858·45	1			2858·46	1	2858·45	1		
		2854·60	2	2854·60	1	2854·60	1		
2854·22	1+	2854·21	3	2854·27	1	2854·23 (und schwache Beilinien)	1		
2851·25	3	2851·25	8	2851·25	8	2851·25	8	2851·25	1
2848·54	1	2848·52	3	2848·52	3	2848·52	3	2847·62	8
2847·61	2	2847·63	3	2847·62	3				

Yb nach Exner und Haschek 1. O.				Yb der Mittelfraktionen 2. O.		Ad 2. O.		Cp 2. O.	
Bogenspektrum	*i*	Funkenspektrum	*i*	Öffnungs-funkenspektrum	*i*	Öffnungs-funkenspektrum	*i*	Öffnungs-funkenspektrum	*i*
2847·26	2	2847·30	2+	2847·24	3	2847·26	5		
		2835·06	2	2835·06	1	2835·06	1		
2831·09	1	2831·09	5	2831·09	2	2831·09	3		
2825·10	1	2825·09	3	2825·09	2	2825·09	2		
2821·26	1	2821·27	4	g. L. 2821·26	4	g. L. 2821·25	4	g. L. 2821·27	1
		2818·87	10	2818·85	4	2818·84	4		
		2817·05	5	2817·05	1	2817·05	2		
2814·63	1	2814·62	2	2814·62	1	2814·60	2		
		2803·56	10	2803·56 unscharf	4	2803·56 unscharf	2		
2800·15	1	2800·15	3	2800·15	3	2800·15	3		
2798·34	1	2798·30	2	2798·30	1	2798·30	2		
		2797·91	1			2797·91	1		
2796·75	2	2796·75	4	2796·75	5			2796·75	8

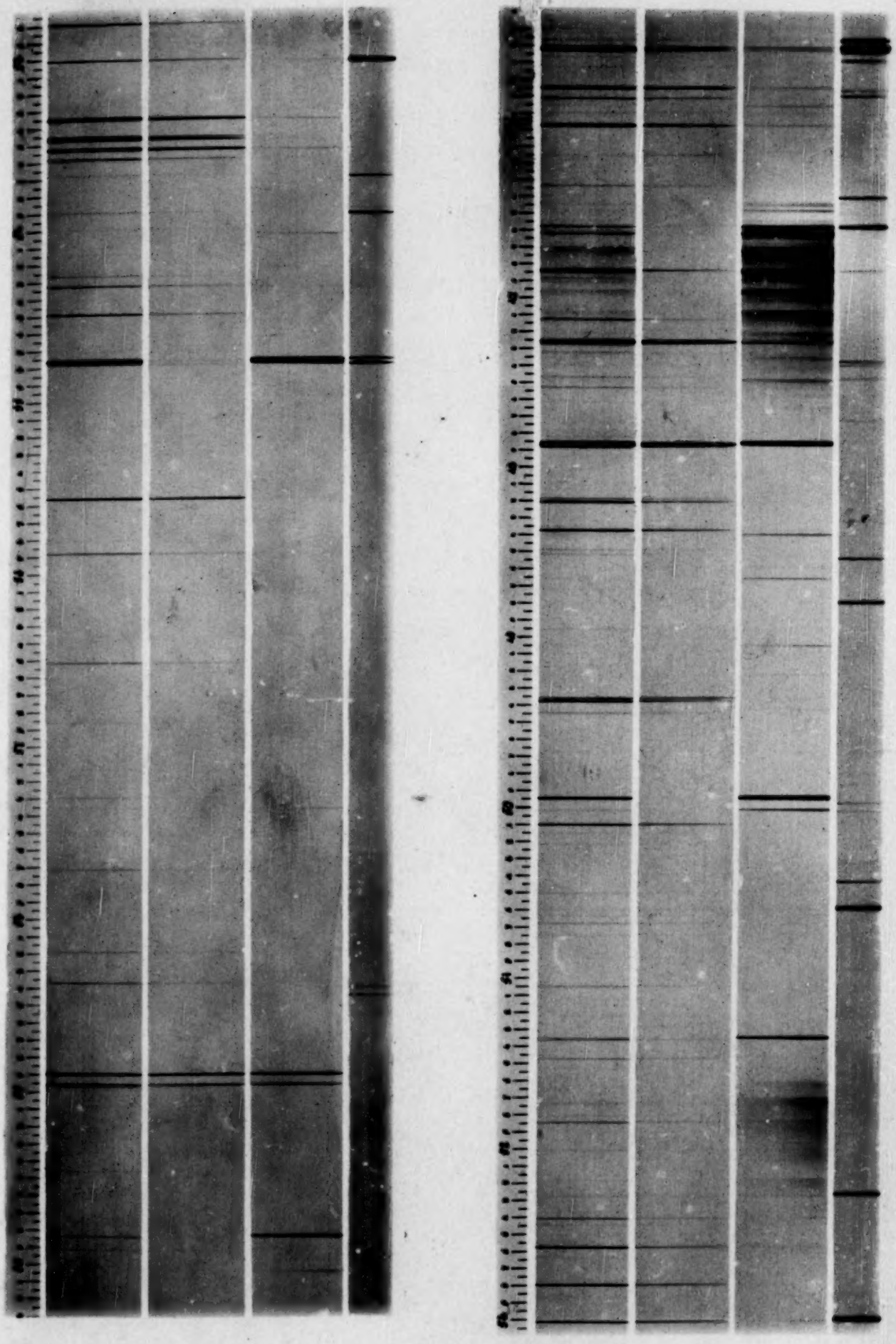
						(Mg) 2795·62 (Mg = 2795·62 $i = 500$)	1		
2784·76	1	2784·77	4	2784·76	3	2784·77	2		
2776·39	1	2776·40	5	2776·40	4	2776·40	3		
		2772·71	8	2772·66 unscharf n. d. k.W.[1]	5			2772·69 unscharf	1
2771·45	1	2771·45	4	2771·45	2	2771·45	2		
		2764·52	2			2764·52	1		
		2761·51	3	2761·51	2	2761·51	2		
		2760·91	3	2760·91	2	2760·91	2		
		2759·12	2	2759·12	1	2759·12	1		
2754·30	2	2754·26	4	2754·26	5			2754·26	10
2751·60	1	2751·57	3	2751·57	2	2751·57	2		
2750·62	3	2750·62	10	2750·57 unscharf n. d. k.W.	10	2750·58	15	2750·60	3
2748·76	1	2748·74	6	2748·74 unscharf n. d. k.W.	5	2748·74 unscharf n. d. k.W.	6		
2732·83	1	2732·84	4	3732·84	3	2732·84	3		
2718·43	1	2718·42	5	2718·42	3	2718·42	3		

[1] Unscharf nach den kurzen Wellen.

Yb nach Exner und Haschek 1. O.				Yb der Mittelfraktionen 2. O.		Ad 2. O.		Cp 2. O.	
Bogenspektrum	*i*	Funkenspektrum	*i*	Öffnungs-funkenspektrum	*i*	Öffnungs-funkenspektrum	*i*	Öffnungs-funkenspektrum	*i*
2712·76	1	2712·73	3	2712·73	1	2712·73	1		
		2712·44	4	2712·44	2	2712·44	1		
2710·68	1+ d.	2710·64	5 d.?	2710·75	1	2710·75	1		
				2710·61	2	2710·61	2		
2701·82	2	2701·81	5	2701·81 unscharf	5			2701·81	10
		2691·10	5	2691·10	1	2691·10	1		
2684·85	1	2684·83	4	2684·85	2	2684·85	2		
		2677·42	5	2677·42	1	2677·42	1		
2672·77	2	2672·73	7	2672·69	6	2672·73	6		
		2667·08	15	2667·08	8	2667·08	6		
		2666·20	15	2666·20	8	2666·20	6		
2665·13	1	2665·11	7	2665·11	5	2665·11	5		
2657·90	2	2657·90	5	2657·90	5			2657·90	10
2653·85	3	2653·82	10	g. L. 2653·82	10	g. L. 2653·82	10	g. L. 2653·82	2
		2652·33	7	2652·33	3	2652·33	2		

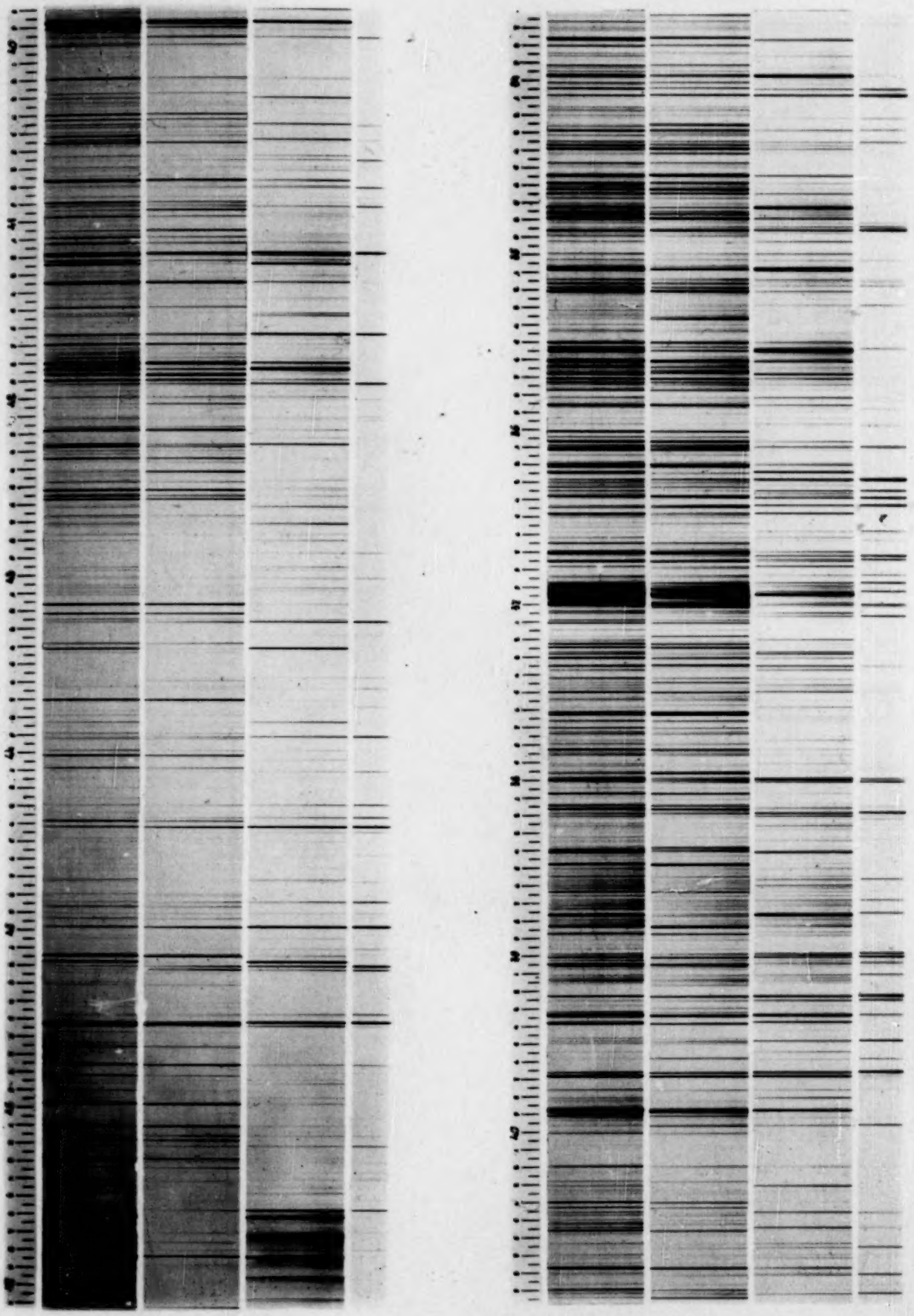
		2651·82	8	2651·82	3	2651·82	2		
2644·39	1	2644·41	5	2644·41	3	2644·41	2		
		2642·69	10	2642·65	4	2642·68	3		
2642·00	1	2642·04	2	2642·00	1	2642·04	1		
		2621·24	7	2621·24	2	2621·24	1		
2619·35	1	2619·31	3	2619·30	3			2619·34	6
2615·50	4	2615·48	15	2615·50	10	2615·48 unscharf	2	2615·48	50
2613·50	1	2613·48	4	2613·50	3			2613·48	6
				2603·56	2			2603·55	5
		2603·40	10	2603·39	4			2603·38	5

| | | |



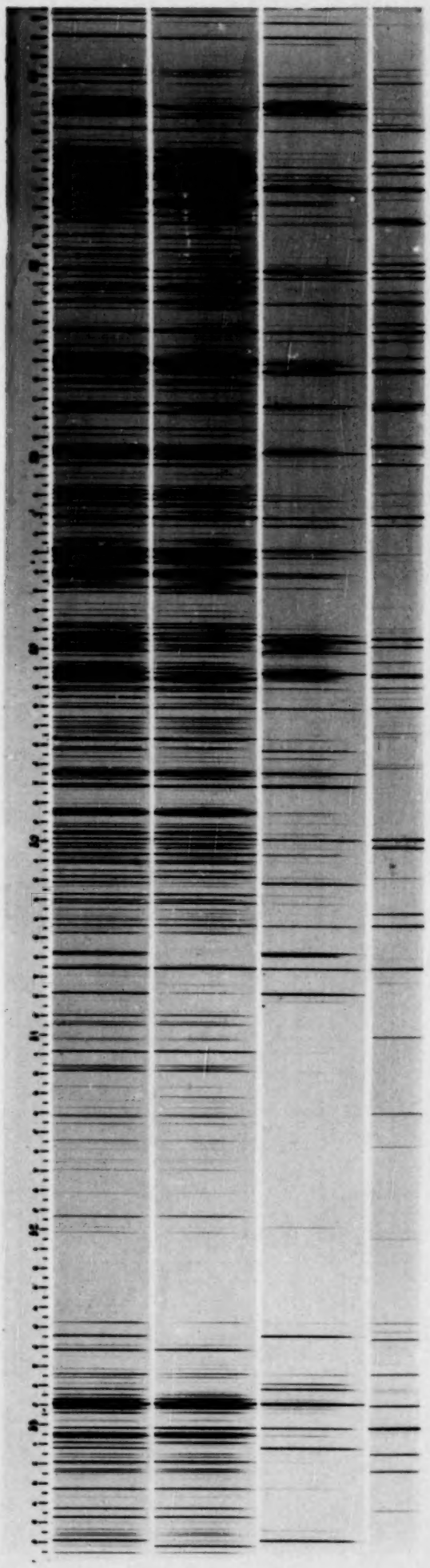
Monatshefte für Chemie, Bd. XXIX, 1908.

Bromsilberdruck der Österreichischen Photographischen Gesellschaft in Wien.



Monatshefte für Chemie, Bd. XXIX, 1908.

Bromsilberdruck der Österreichischen Photographischen Gesellschaft in Wien.



Monatshefte für Chemie, Bd. XXIX, 1908.

Bromsilberdruck der Österreichischen Photographischen Gesellschaft in Wien.

Über den Abbau des Chinolinsäure-β-Esters

von

Alfred Kirpal.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Dezember 1907.)

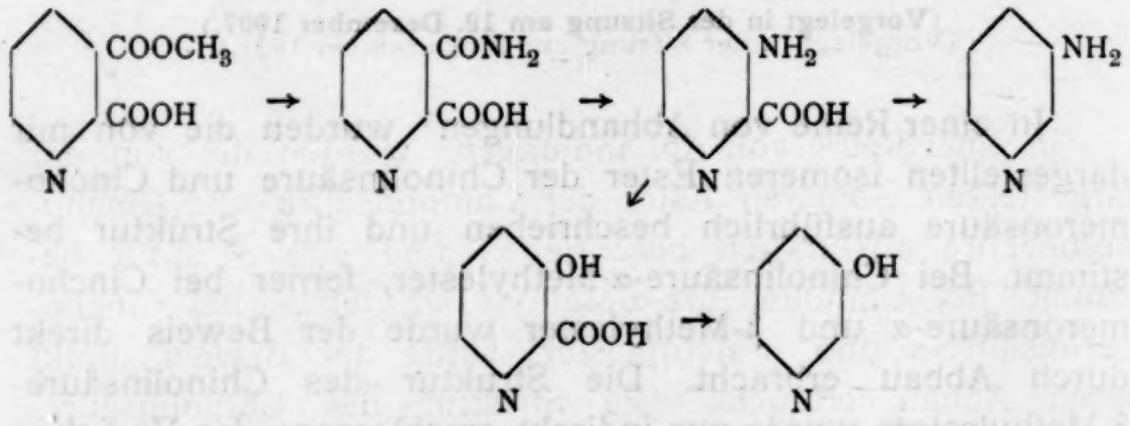
In einer Reihe von Abhandlungen[1] wurden die von mir dargestellten isomeren Ester der Chinolinsäure und Cinchomeronsäure ausführlich beschrieben und ihre Struktur bestimmt. Bei Chinolinsäure-α-Methylester, ferner bei Cinchomeronsäure-α und β-Methylester wurde der Beweis direkt durch Abbau erbracht. Die Struktur des Chinolinsäure-β-Methylesters wurde nur indirekt erschlossen; das Verhalten des letzteren in Bezug auf Schmelzpunkt, Löslichkeit, Salzbildung, Leitfähigkeit und Kristallbildung ist von den gleichen Eigenschaften des Chinolinsäure-α-Methylesters so verschieden, daß ein Irrtum bezüglich der Verschiedenheit der beiden Körper ausgeschlossen erscheint und somit auch bezüglich deren Struktur, da für den α-Ester direkt bewiesen, kein Zweifel bestehen kann. Gleichwohl war es erwünscht, auch für den β-Ester einen direkten Strukturbeweis zu erbringen; wenn dies seinerzeit nicht geschehen ist, so hatte dies seinen Grund darin, daß die mir zur Verfügung stehende Menge desselben zu gering war, einen Abbau durchzuführen. Der Ester entsteht als Nebenprodukt der Einwirkung von Methylalkohol auf Chinolinsäureanhydrid, und zwar geben 10 *g* Chinolinsäure bloß 0·5 *g* β-Ester.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *21*, 957 (1900); *23*, 239 (1902); *23*, 929 (1902); *27*, 363 (1906); *28*, 439 (1907).

Untersuchungen über die Einwirkung von Chloressigsäure auf Oxypyridine, die ich kürzlich in Angriff genommen habe, veranlaßten mich, größere Mengen Chinolinsäure-α-Methylester darzustellen, welcher zur Bereitung von α-Oxynikotinsäure als Ausgangsmaterial dient; hiebei wurden 7 *g* Chinolinsäure-β-Methylester als Nebenprodukt gewonnen. Mit dieser Menge des Esters ist es mir gelungen, den Abbau durchzuführen und so den direkten Beweis für dessen Struktur zu erbringen.

Die bei dieser Reaktion auftretenden Verbindungen sind folgende: Chinolinaminsäure (2), β-Amidopikolinsäure, β-Amidopyridin, β-Oxypikolinsäure und β-Oxypyridin.



Chinolinaminsäure (2) wurde schon früher[1] eingehend beschrieben; das zweite Reaktionsprodukt, die β-Amidopikolinsäure, entsteht in guter Ausbeute bei der Einwirkung von alkalischer Bromlauge auf Chinolinaminsäure (2); ihre Isolierung aus dem Reaktionsgemisch veranlaßte anfangs Schwierigkeiten, gelang jedoch schließlich vollständig durch das Kupfersalz in essigsaurer Lösung.

Die von Philips[2] zur Isolierung von Aminopyridincarbonsäuren vorgeschlagene und von mir wiederholt mit Erfolg angewendete Methode der Ausfällung mit schwefliger Säure versagte hier vollkommen wegen der allzu leichten Löslichkeit der β-Amidopikolinsäure in Wasser.

3 *g* Chinolinaminsäure (2) wurden in Wasser suspendiert und hiezu alkalische Bromlauge, im Liter 8 *g* Brom und 20 *g*

---

[1] Monatshefte für Chemie. *27*, 363 (1906).

[2] Annalen, *288*, 253 (1895).

Natriumhydroxyd enthaltend, bis zur bleibenden Gelbfärbung zugefügt, dann wurde zur Beendigung der Reaktion kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und nach dem Erkalten mit Essigsäure neutralisiert. Aus dieser Lösung wird das Kupfersalz der Aminosäure durch Zusatz von Kupferacetat in der Siedehitze in Form silbergrauer, glänzender Nädelchen gefällt. Das Kupfersalz wird sorgfältig gewaschen und dann durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes erfolgt nun sehr langsam; es empfiehlt sich, die wässerige Suspension des Salzes während des Einleitens von Schwefelwasserstoff wiederholt zu erwärmen, um die Abscheidung des Schwefelkupfers zu beschleunigen. Die Lösung wird hierauf mit Tierkohle entfärbt und stark eingedampft; in der Kälte scheidet sich bei längerem Stehen die Aminsäure in Form schwach gefärbter Tafeln ab. Aus wenig Wasser umkristallisiert, schmilzt sie bei 210° und geht bei dieser Temperatur unter Kohlensäureabspaltung quantitativ in β-Amidopyridin über, welches nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol scharf den von Pollak[1] angegebenen Schmelzpunkt von 64° zeigte.

Die β-Amidopikolinsäure läßt sich in der Kälte glatt titrieren.

0·1319 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, verbrauchten zur Neutralisation 9·4 *cm*³ $^1/_{10}$-normale Natronlauge. Indikator: Phenolphtaleïn.

	Gefunden	Berechnet
Verbrauchte Kubikzentimeter Lauge	9·4	9·5

Das Ergebnis der Titration steht im Einklang mit den Untersuchungen von H. Meyer[2] über die Basizität der Aminopyridincarbonsäuren.

Nach H. Meyer lassen sich alle bisher bekannten Aminopyridincarbonsäuren titrieren; sie zeigen daher das Verhalten wahrer Carbonsäuren. Eine Ausnahme wurde nur gefunden bei den in γ-Stellung amidierten Säuren; diese verbrauchen

---

[1] Monatshefte für Chemie, *16*, 54 (1895).

[2] Monatshefte für Chemie, *21*, 913 (1900); *23*, 942 (1902).

ähnlich wie die Betaïne bei zunehmender Wärme eine zunehmende Menge Alkali zur Neutralisation.

Das von H. Meyer aufgestellte Beobachtungsmaterial wird daher durch die von mir aufgefundene β-Amidopyridin-α-Carbonsäure ergänzt.

Analyse.

0·1749 *g* lufttrockene Substanz verloren bei 100° an Gewicht 0·0099 *g*.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_6O_2N_2)_2 + H_2O$
H_2O	6·23	6·12

0·1643 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 29 *cm³* Stickstoff bei 17° und 746 *mm* Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_6O_2N_2$
N	20·07	20·29

β-Amidopikolinsäure läßt sich in saurer wässeriger Lösung leicht diazotieren; ein gleiches Verhalten zeigt α-Amidonikotinsäure[1] und β-Amidoisonikotinsäure, γ-Amidonikotinsäure[2] hingegen kann nur, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, diazotiert werden. Vergleichen wir das Verhalten der Aminsäuren bei dieser Reaktion mit dem Verhalten derselben bei der Neutralisation, so läßt sich unschwer ein gewisser Parallelismus erkennen; die γ-Stellung der Amidogruppe übt in beiden Fällen eine spezifische Wirksamkeit aus.

Ein näheres Studium der genannten Verhältnisse wäre sehr erwünscht; leider spielt jedoch die Frage der Materialbeschaffung dieser Körperklasse eine sehr große Rolle.

---

[1] Philip's Annalen, *288*, 253 (1895).

[2] Kirpal, Monatshefte für Chemie, *23*, 929 (1902); *23*, 239 (1902).

Zur Darstellung von β-Oxypikolinsäure wurden 1 *g* β-Amidopikolinsäure in verdünnter Schwefelsäure gelöst und dann eine Lösung von 1 *g* Natriumnitrit in Wasser eingetragen. Beim Erwärmen der Lösung trat stürmische Stickstoffentwicklung ein; die klare Lösung, eingedampft, schied farblose dreieckige Täfelchen der gewünschten Oxysäure aus. Aus Wasser umkristallisiert, erhält man farblose Prismen oder dreieckige Täfelchen vom Schmelzpunkte 215°.

0·0976 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 9·1 *cm*³ Stickstoff bei 18° und 747 *mm* Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5O_3N$
N	10·4	10·07

Bei der Titration wurde genau die zur Neutralisation einer einbasischen Säure erforderliche Menge Lauge verbraucht.

0·1493 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, verbrauchten zur Neutralisation 10·7 *cm*³ $^1/_{10}$-normale Lauge.

	Gefunden	Berechnet
Verbrauchte Kubikzentimeter Lauge	10·7	10·7

Wird die Oxysäure der trockenen Destillation unterworfen, so erhält man ein farbloses Öl, welches sofort kristallinisch erstarrt und ohne weiteres Umkristallisieren nach dem Abpressen auf einer Tonplatte den Schmelzpunkt des β-Oxypyridins von 126° zeigt.

Notiz zu der Abhandlung „Theorie der Verseifung der Glyzerinester“

von

Rud. Wegscheider,

k. M. k. Akad.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Februar 1908.)

Das Mengenverhältnis der isomeren Mono- und Diglyceride, welches bei der Verseifung von Triglyceriden in saurer homogener wässeriger Lösung auf Grund der wahrscheinlichsten Werte der Geschwindigkeitskoeffizienten der einzelnen Reaktionsstufen zu erwarten ist, ist in meiner früheren Abhandlung infolge einer Verwechslung der Indices unrichtig angegeben. Das richtige Verhältnis sowie einige andere damit zusammenhängende Abänderungen sind im folgenden mitgeteilt.

Auf der 15. Seite der Abhandlung sind k_1 und k_2 zu vertauschen. Es muß daher heißen $k_2 = k_{11} = 2K$, $k_1 = k_{21} = \ldots = K$. Das Verhältnis der Konzentrationen von D_1 und D_2 ist 1 : 2, das der Konzentrationen von M_1 und M_2 2 : 1.

Auf der 16. Seite ist in der Tabelle D_1 und D_2 zu vertauschen; die Horizontalreihen für M_1 und M_2 sind zu ersetzen durch

M_1...	0·013	0·148	0·252	0·296 *	0·202
M_2...	0·006	0·074	0·126	0·148 *	0·102

Auf der 17. Seite sind k_1 und k_2 sowie k_{21} und k_{22} zu vertauschen. Bei der dort gemachten ersten Annahme soll es daher heißen: $k_2 = k_{11} = 2$, $k_{10} = k_{22} = 1$, $k_1 = k_{21} = k_{20} = 0{\cdot}8$,

bei der zweiten Annahme $k_1 = 0 \cdot 648$, $k_2 = 1 \cdot 8$, $k_{21} = 0 \cdot 72$, $k_{22} = 0 \cdot 9$.

Auf der 38. Seite, Zeile 4 bis 7, soll es heißen: ... Bei α ist ersteres durch $a > 2K$ ausgeschlossen. $a \backsim 2K$ bewirkt aber, daß b_1 sehr klein, b_2 groß wird. Das ist aus dem gleichen Grund sehr unwahrscheinlich wie beim nachfolgend besprochenen Fall β. Bei β ist $\alpha \backsim 2K$ durch.....

Über die Zusammensetzung einiger chilenischer Caliches

von

Dr. **F. W. Dafert.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Jänner 1908.)

Vor wenigen Jahren bildete die in engeren Fachkreisen schon seit längerer Zeit bekannte Tatsache, daß den Pflanzenwuchs beeinträchtigende Perchlorate sowohl in den natürlichen Salpeterlagern, als in den für Düngungszwecke bestimmten Rohsalpetern häufig angetroffen werden, in landwirtschaftlichen Kreisen den Gegenstand lebhafter Erörterung. Ich habe mir damals unter anderem die Frage vorgelegt, ob diese unerwünschte Beimengung eine allgemein verbreitete sei, und glaubte sie auf Grund der qualitativen Untersuchung von acht Salpetererden verschiedenen Ursprunges zunächst hinsichtlich der natürlichen Vorkommen verneinen zu müssen.[1] Durch meine Beobachtungen angeregte Studien Th. Wetzke's[2] schienen zwar gegen diese Anschauung und zu Gunsten der Annahme zu sprechen, daß alle Caliches Perchlorate — und Chlorate — enthalten, eine Nachprüfung der von diesem Autor analysierten Proben ergab aber ähnliche Befunde, wie bei den von uns zuerst untersuchten Mustern; die von Wetzke zur Prüfung gewählte Differenzmethode berücksichtigte die Anwesenheit der Jodate nicht und gab daher zu Täuschungen Anlaß. Ich bediente mich zum Nachweise des Perchlorats zuerst der eleganten Modifikation des M. van Breukeleveen und

---

[1] Österr. Chemikerzeitung, 1900, p. 369.

[2] Ebenda, 1901, p. 83.

Behrens'schen Verfahrens[1] von H. Fresenius und H. Bayerlein,[2] dessen Empfindlichkeitsgrenzen mein Mitarbeiter A. Halla später durch ausgedehnte Beobachtungen an künstlich hergestellten Mischungen mit etwa 0·15% Perchlorat ermittelt hat. Zum Zwecke der endgültigen Lösung des diskutierten Problems verschaffte ich mir durch Vermittlung des bolivianischen Staatschemikers, Herrn Gustav Barczuch in Oruro, und der Herren Gildemeister & Co. in Iquique authentische Muster des verschiedenartigsten Rohmaterials von der Officina Santa Clara, für dessen Ablassung ich den genannten Herren sehr verbunden bin. Die erhaltenen Proben, über deren Natur mir Herr Dr. A. Plagemann in Hamburg willkommene Aufschlüsse gab, wofür ihm bestens gedankt sei, waren die folgenden:

I. Caliche macizo azufrado (dicht, derb, schwefelgelb).
II. » » morado und azufrado (dicht, bräunlichviolett und gelb, marmorartig).
III. » » blanco (gröberes Korn, weiß).
IV. » » blanco con piedritas (gröberes Korn, weiß, mit steinigen Einschlüssen).
V. » poroso (schwammig, porös).
VI. » achancacado (braun, an ordinären Kandiszucker erinnernd).
VII. Costras (Abraumdecken).
VIII. Ripio (Haldensturz).

Über die geologischen und Lagerungsverhältnisse der einzelnen Schichten, welchen die angeführten salpeterführenden Gesteine entstammen, sowie über die nähere Bedeutung ihrer Bezeichnungen finden sich in der einschlägigen Literatur einige Aufschlüsse.[3]

---

[1] Chem. Zentralblatt, 1898, I, p. 960, aus Rec. des trav. chim. des Pays-Bas, *17*, p. 94.

[2] Zeitschrift für analyt. Chemie, 1898, p. 501.

[3] z. B. in Dr. A. Plagemann: »Der Chilisalpeter« (in Dr. Theodor Waage's »Die Düngstoffindustrien der Welt«, Berlin, ohne Angabe des Jahres des Erscheinens), p. 9 ff., und in Bergassessor Dr. Semper und Dr. Michel's »Die Salpeterindustrie Chiles«, Berlin 1904, p. 7 ff.

Bei den von den Herren A. Halla und R. Waschata ausgeführten Analysen ergaben sich alsbald Schwierigkeiten, deren Überwindung nur zum Teil möglich war, weil die einschlägigen Methoden noch nicht genügend ausgebildet sind. Der Stickstoffgehalt wurde in der wässerigen Lösung durch Reduktion mit Devarda'scher Legierung, der Chlorgehalt durch Titration in salpetersaurer Lösung nach Volhard, der Jodsäuregehalt durch Titration des in Freiheit gesetzten Jods mit jodsäurefreiem Jodkalium mittels Thiosulfat in der Kälte, der Perchloratgehalt nach Gilbert,[1] die übrigen Bestandteile nach den üblichen Verfahren bestimmt. In der wasserlöslichen Substanz waren sicher zugegen: Kalk, Magnesia, Kali, Natron, Salpetersäure, Chlor, Schwefelsäure, Chromsäure, Überchlorsäure und Jodsäure; nicht nachweisbar dagegen: Brom, Borsäure, salpetrige Säure, Ammoniak, Kohlensäure, Phosphorsäure und Jodide. Für die Prüfung auf Perjodate fanden wir keine brauchbare Methode. Chlorate sind vielleicht in kleinen Mengen vorhanden; ihre gesonderte quantitative Bestimmung scheiterte jedoch, so daß sie als Perchlorat berechnet werden mußten. Herr Hofrat Prof. Dr. Eder, der die große Güte hatte, die Mutterlaugen spektroskopisch zu prüfen, teilte mir mit, daß er keines der zahlreichen in der Literatur als Bestandteile der Caliches genannten selteneren Elemente, wie z. B. Lithium, Rubidium und Cäsium, auffinden konnte, was wohl daher rührt, daß das von uns verarbeitete Material (je 1 *kg*) für diesen Zweck quantitativ unzureichend war. Der Feuchtigkeitsgehalt der sämtlichen unmittelbar nach der Entnahme an Ort und Stelle in hermetisch schließende Gläser verpackten Muster erwies sich als auffallend gering.

Im folgenden gebe ich die Ionenzahlen wieder, welche sich aus den durch wiederholte Parallelbestimmungen kontrollierten analytischen Befunden berechneten:

---

[1] »Methode zur Bestimmung des Perchlorats im Chilisalpeter des Handels, in Salpetermineralien (Caliche) und in Salpetermutterlaugen«. Tübingen 1899, p. 15.

Tabelle 1.

	Muster Nr.							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
	in Prozenten							
H_2O	0·11	0·15	0·05	0·58	0·20	0·20	0·50	0·10
Na	21·62	23·31	29·41	25·23	27·24	17·74	11·72	17·44
K	10·48	9·05	2·06	1·71	0·15	1·51	0·96	1·58
Mg	0·14	0·12	0·19	0·14	0·11	0·11	0·11	0·12
Ca	—	—	—	—	0·63	1·15	0·88	1·34
NO_3	49·16	50·74	45·41	33·00	40·83	19·22	8·21	2·73
Cl	12·90	13·49	19·10	18·35	18·79	15·53	13·52	24·13
SO_4	1·82	1·92	3·12	4·27	1·52	5·80	3·03	6·93
CrO_4	0·04	0·01	—	—	—	—	—	—
ClO_4	0·94	0·30	—	0·09	0·08	0·10	—	—
JO_3	0·86	0·57	0·05	0·29	0·01	0·02	0·01	0·04
Im Wasser Unlösliches[1]	1·78	—	—	16·03	10·39	39·02	61·55	45·45
Insgesamt	99·85	99·66	99·39	99·69	99·95	100·40	100·49	99·86

[1] Es wurden 25 *g* Substanz bei Zimmertemperatur während einiger Stunden mit 1 *l* Wasser digeriert.

Tabelle 2.

	Muster Nr.							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
	in Prozenten							
NO_3Na	47·55	50·50	58·27	50·20	62·28	37·90	24·15	0·73
NO_3K	26·10	22·80	5·27	5·10	0·32	6·11	6·45	7·51
$ClNa$	20·66	22·24	31·05	36·05	34·25	41·47	57·60	72·57
JO_3K	1·06	0·70	0·06	0·40	0·15	0·04	0·03	0·09
ClO_4K	1·32	0·42	—	0·14	0·02	0·22	—	—
SO_4Na_2	2·73	2·84	4·63	7·56	—	7·28	3·52	10·08
SO_4Ca	—	—	Spuren	—	2·42	6·37	7·79	8·38
CrO_4K_2	0·05	0·02	—	—	—	—	—	—
Cl_2Mg	0·53	0·48	0·72	0·55	0·56	0·61	0·46	0·64

Um Anhaltspunkte für eine richtige, der tatsächlichen Zusammensetzung dieser Salzgemische entsprechende Gruppierung zu gewinnen, haben wir uns bemüht, durch Kristallisationsversuche wenigstens für die Hauptbestandteile festzustellen, in welcher Reihenfolge und Verbindungsform sie sich abscheiden. Die Versuche lieferten, trotzdem noch immer Zweifel in mancher Richtung bestehen, für die wahrscheinlichste Zusammensetzung der einzelnen Caliches nach Abzug ihres Gehaltes an Feuchtigkeit und Unlöslichem und nach Umrechnung der Analysenergebnisse auf genau 100%, das in Tabelle 2 gegebene Bild.

Somit ist die ursprünglich gestellte Frage dahin zu beantworten, daß tatsächlich neben Caliches, in welchen sehr viel Perchlorat vorhanden ist, solche vorkommen, die so gut wie frei von Perchlorsäure sind. Daneben hat sich noch gezeigt, daß gerade die technisch »reinsten«, d. h. die salpeterreichsten der von uns untersuchten Proben, entgegen der gang und gäben Anschauung, ungewöhnlich viel Kali enthielten, was nicht nur das seinerzeit ebenfalls viel diskutierte Vorkommen[1] größerer Mengen von Kalisalpeter in Rohsalpeter erklärt, sondern auch theoretisch höchst bemerkenswert ist.

Die wenigen Analysen, welche ich hier angeführt habe, genügen selbstverständlich nicht, ein Problem zu lösen, das zu den meist umstrittenen auf diesem Gebiete gehört, immerhin werfen ihre Ergebnisse auf die Bildung der Salpeterlager gewisse Streiflichter und regen zu neuen Beobachtungen an, und zwar in folgender Richtung:

1. In sämtlichen von uns untersuchten Proben finden sich mehr oder weniger bedeutende Mengen von Jodaten, in den meisten Perchlorat und in den beiden konzentriertesten nicht zu vernachlässigende Mengen von Chromaten vor. Das Auftreten

---

[1] Die Angaben der Salpeterexporteure über den Gehalt des nach Europa verfrachteten Chilisalpeters an Natriumnitrat sind stets unrichtig, weil sie sich auf eine rein willkürliche Untersuchungsmethode gründen, bei der durch Differenzberechnung alles, was nicht Feuchtigkeit und Verunreinigung (ClNa, SO_3 und Unlösliches) ist, als $NaNO_3$ angesprochen wird. In Wirklichkeit enthält der Chilisalpeter oft sehr bedeutende Mengen von Kaliumnitrat. Vergl. z. B. Alberti und Hempel, Zeitschrift für angew. Chemie, 1892, p. 101.

dieser Verbindungen, dessen Bedeutung schon Ochsenius[1] betont hat, läßt sich natürlich nur »auf Oxydationsvorgänge« zurückführen. Welcher Art sind diese aber gewesen? Von uns angestellte orientierende Versuche, wässerige Lösungen von Nitraten als Oxydationsmittel zu benützen, haben selbst bei Anwendung bedeutenden Druckes und höherer Temperaturen ein durchaus negatives Ergebnis gehabt. Ein Schmelzprozeß kommt nicht in Betracht, denn die Jodate sind in der Hitze nicht beständig.[2] Ebensowenig kennt man biologische Prozesse, die zur Bildung von Halogenoxyden oder auch nur zur Entstehung intermediär wirkender, bei gewöhnlicher Temperatur mit der Gabe einer so intensiven Sauerstoffübertragung ausgestatteter Verbindungen führen könnten, daß sie Haloide zu oxydieren vermöchten.

Lediglich von der Aktion höherer Stickstoffoxyde in freiem Zustande oder in Form ihrer labilen Ammoniakverbindungen läßt sich, namentlich wenn intensive Belichtung mitwirkt, die Umwandlung von Jodiden in Jodate und Perjodate, und daran anschließend jene von Chloriden in Chlorate und Perchlorate (durch die Einwirkung der Jodate auf die Chloride) erwarten.[3]

Es wird nicht leicht sein, die Richtigkeit dieser Hypothese einwandfrei experimentell zu prüfen, weil wir bekanntlich die ausgedehnten geologischen Zeiträume in unseren Laboratorien nur sehr unvollkommen durch handliche Agenzien ersetzen können; immerhin dürften Versuche über den Einfluß anhaltender Erwärmung oder Insolation auf den Verlauf der hier in Betracht kommenden Reaktionen, wenn nicht wertvolle Aufschlüsse, so doch gewisse Anhaltspunkte zur Lösung der Frage bieten.

---

[1] »Die Bildung des Natronsalpeters aus Mutterlaugen«. Stuttgart 1887, p. 91 f.

[2] Rammelsberg, Pogg. Ann., *137*, p. 305.

[3] Jede saure Reaktion der Nährsubstrate ist den Nitrifikationsbakterien und ihren Verwandten äußerst schädlich (vergl. z. B. Oswald Richter in »Die Bedeutung der Reinkultur«, Berlin 1907, p. 15). Über die Umwandlung von Jod in Jodsäure durch die Einwirkung von Salpetersäure, dann über die Bildung von Chloraten aus Chloriden und Jodaten, vergl. m. Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie, I, *2*, p. 293 ff. und 369.

2. Die Annahme, daß derartige Oxydationsvorgänge bei der Entstehung des chilenischen Salpeters eine Rolle gespielt haben, wird noch durch einen anderen Umstand gestützt; sie allein ermöglicht die Deutung der merkwürdigen, bis heute völlig rätselhaften Tatsache des Fehlens der Bromsalze in den Caliches.

Bereits Balard[1] hat nachgewiesen, daß sich Brom im Gegensatze zu Jod, selbst durch rauchende Salpetersäure nicht oxydieren läßt. Es wird daher bei Gegenwart der früher genannten Stickstoffverbindungen das Brom zuerst unverändert als Bromid in den Mutterlaugen bleiben, dann nach und nach als Bromwasserstoffsäure und weiters in elementarer Form abgeschieden werden, um endlich im Laufe der Zeit langsam zu verdunsten, während die aus dem Jod gebildeten Jodate in das schwerer lösliche Kalisalz übergehen, auskristallisieren und so zurückbleiben. Solche Prozesse spielen sich anscheinend zum Teil schon ab, wenn man eine Lösung von Brom- und Jodkalium in einer offenen Schale mit konzentrierter Salpetersäure versetzt und dann im Lichte stehen läßt.

3. Wenn die Salpetervorkommen von Santa Clara nicht eine besondere Ausnahme bilden — und es liegt nicht der geringste Grund vor, dies anzunehmen —, enthalten gerade die reinsten Caliches überraschend große Kalimengen, deren Fehlen als Argument gegen die Richtigkeit der Anschauung von Ochsenius[2] ins Treffen geführt wurde, daß bei der Entstehung der Salpeterlager ozeanische Salze mitgewirkt haben.

Da nach dem Gesagten auch die Abwesenheit des Broms vom chemischen Standpunkte keineswegs unerklärlich erscheint, wird man in dieser Richtung kaum mehr Zweifel hegen können.

Wenn sich die hier entwickelten Anschauungen über die Herkunft des Perchlorats und der Jodate bestätigen sollten, so wäre damit noch ein Fingerzeig in anderer Richtung gewonnen.

---

[1] Vergl. Gmelin-Kraut, Handbuch der anorg. Chemie, I, 2, p. 328.

[2] z. B. von Semper und Michels, l. c., p. 24.

Von den Hypothesen über die Bildung der chilenischen Salpeterlager[1] steht nämlich die sogenannte elektrochemische oder Camanchaca-Theorie[2] mit der chemischen Beschaffenheit der Caliches am besten in Einklang, ohne daß damit selbstverständlich eine bei der Komplizität aller derartigen Naturerscheinungen nicht wunderliche, perioden- und stellenweise tief eingreifende Mitarbeit von Mikroorganismen im Sinne Plagemann's[3] geleugnet werden soll.

Nur die Annahme, daß die eigentümlichen klimatischen Verhältnisse Chiles zur Anhäufung relativ großer Mengen freier höherer Stickstoffoxyde in der Luft und im Tau geführt haben, macht das Auftreten der Jodate u. s. w. und die Abwesenheit von Brom verständlich. Sie würde aber auch, schon für sich allein, ganz befriedigend die lokale Ansammlung großer Salpetermengen, wie sie an der Westküste Südamerikas zu beobachten ist, erklären.

Es wäre lebhaft zu wünschen, daß der um die Pflege der Wissenschaft so verdiente chilenische Freistaat recht bald an Ort und Stelle systematische Beobachtungen über die Zusammensetzung der Atmosphäre und der Niederschläge im Salpetergebiet anstellen ließe. Bei der großen Empfindlichkeit der organischen Welt gegen Spuren freier, höherer Stickstoffoxyde[4] ist es nicht undenkbar, daß die Trostlosigkeit der Pflanzenwelt in den Salpeterdistrikten und in ihrer Nachbarschaft in ursächlichem Zusammenhange mit den Faktoren steht, welche zur Bildung des Salpeters Anlaß gegeben haben und geben. Muß doch in einer regenlosen, aber taureichen Gegend, in welcher aus irgend einem Grunde in der Luft dauernd abnorme Mengen von Salpetersäure gebildet werden, infolge Störung des »Salpetergleichgewichtes«, d. i.

---

[1] Vergl. die Zusammenstellungen bei Ochsenius p. 124 ff. und bei Semper und Michels, l. c.

[2] Semper und Michels, p. 26.

[3] Plagemann, »Geologisches über Salpeterbildung vom Standpunkte der Gährungschemie«, Hamburg 1896.

[4] Haselhoff und Lindau, »Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch«. Berlin 1903, p. 270.

wegen des Absterbens der Vegetation und der damit entfallenden Aufarbeitung der gebildeten Salpetersäure durch die Makro- und Mikroflora mit der Zeit eine bedeutende Anreicherung des Bodens mit Nitraten eintreten.

Man braucht nicht über die hier in Betracht kommenden Mengen phantastische Berechnungen anzustellen, um einzusehen, daß sie im Laufe der Jahrtausende beträchtlich genug sein werden, um das Entstehen auch der ausgedehntesten und mächtigsten Lager von Salpeter sehr wohl zu erklären.

Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins und der Cholalsäure und über ein gemeinsames Abbauprodukt derselben

von

Hugo Schrötter, Richard Weitzenböck und **Reinhold Witt.**

Mitteilung aus dem chemischen Institut der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Jänner 1908.)

Daß dem Cholesterin und der Cholalsäure eine analoge Struktur zu Grunde liegt, wird wohl von den meisten Chemikern angenommen und findet sich auch in den Lehrbüchern angegeben, obwohl ein Beweis eigentlich nicht vorliegt und uns ja auch über die Konstitution dieser Körper so viel wie nichts Sicheres bekannt ist. Als einziges Argument für die Zusammengehörigkeit wäre unseres Wissens zu erwähnen, daß sowohl aus Cholalsäure wie aus Cholesterin durch starke Oxydation die Cholesterinsäure von der Formel $C_{12}H_{16}O_7$ von Retenbacher, Schieper und endlich von Tappeiner erhalten wurden. Da die Konstitution der Cholesterinsäure vollkommen unaufgeklärt blieb, die Angaben Tappeiner's in neuerer Zeit von verschiedenen Seiten angezweifelt wurden, wie auch in den letzten Jahren, als das Studium des Cholesterins von mehreren Seiten in Angriff genommen wurde, die Cholesterinsäure unseres Wissens nicht wieder untersucht worden war, blieb dieselbe für die Chemie der Stammkörper bedeutungslos.

Im Jahre 1903 hat der eine von uns[1] einige hochbromierte Produkte, die durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf

[1] Schrötter, Monatshefte für Chemie, *24*, 220.

Cholesterin entstehen, beschrieben und ein analoges Studium der Cholalsäure angekündigt. Leider schlugen alle Versuche, von diesen Bromiden zu wohl definierten Abbauprodukten zu gelangen, fehl. Trotzdem die Versuche auf alle mögliche Art und Weise variiert wurden und darauf eine Unmenge von Zeit, Mühe und des so kostbaren Ausgangsmateriales verwendet wurde, resultierten stets untrennbare Gemenge, die keine konstante Zusammensetzung hatten. Nachdem deshalb der Plan, von diesen Bromiden zu niedrigeren Abbauprodukten zu gelangen, aufgegeben wurde, habe ich (Schrötter) in Gemeinschaft mit Herrn R. Witt in der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure bei Anwesenheit von geringen Mengen Quecksilber und nachfolgendes Behandeln mit Salpetersäure ein Mittel gefunden, das Cholesterinmolekül aufzusprengen, wobei wir neben anderen noch nicht untersuchten Produkten eine sehr schön kristallisierende niedermolekulare Säure erhielten. Angeregt durch diesen Erfolg, habe ich mit Herrn R. Weitzenböck in derselben Weise die Cholalsäure untersucht und gefunden, daß die Reaktion ganz analog wie beim Cholesterin verläuft und als Hauptprodukt dieselbe Säure entsteht.

Da nun der Verlauf der Reaktion in beiden Fällen ziemlich gleich, das Endprodukt sicher identisch ist, erlauben wir uns im folgenden gemeinsam über die Resultate unserer Untersuchung zu berichten.

Einwirkung von konzentrierter H_2SO_4 und Hg auf Cholesterin.[1]

Das zu den Versuchen verwendete Cholesterin wurde aus menschlichen Gallensteinen, die gepulvert und mit heißem Wasser ausgelaugt wurden, durch einfache Extraktion mit heißem Alkohol dargestellt. Nach einmaligem Umkristallisieren war es rein. Je 10 *g* Cholesterin wurden in einem Fraktionierkolben mit der zwanzigfachen Menge konzentrierter H_2SO_4

[1] Das so kostbare Material für die Darstellung des Cholesterins, die menschlichen Gallensteine, verdanke ich der Liebenswürdigkeit der Herren Professoren Hofrat Dr. Hans Chiari in Prag, nun in Straßburg, Dr. K. B. Hofmann und Dr. Fr. Pregl in Graz und erlaube mir, den Herren auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank auszusprechen. Schrötter.

und einigen Tropfen Hg versetzt und langsam in einem Metallbad erwärmt.

Das Cholesterin löst sich bei zirka 100° vollständig auf, wobei sich die Flüssigkeit dunkel färbt und schweflige Säure entweicht. Da nun bald starkes Schäumen auftritt, muß das weitere Erhitzen sehr vorsichtig vorgenommen werden. Ist die Temperatur langsam auf 300° gestiegen, so wird die Flüssigkeit leicht beweglich und die abgeschiedene Kohle ist größtenteils verbrannt. Es wurde nun bei herausgezogenem Thermometer weiter erhitzt, bis Schwefelsäure überdestilliert und weiße Dämpfe von Anhydrid entweichen. Im ungefärbten Destillat ist kein organischer Körper enthalten. Nach dem Erkalten wird dann die dunkel gefärbte Lösung in gleiches Volumen Wasser gegossen, wobei sich sowohl Quecksilbersulfat wie auch eine ziemliche Menge eines dunkel gefärbten organischen Körpers abschied, von dem abfiltriert wurde. Die Untersuchung dieses Reaktionsproduktes wurde zurückgestellt und nur der lösliche Teil weiter untersucht.

Die verdünnte wässerige Lösung wurde nun in der Wärme in einem seinerzeit von Schacherl beschriebenen Apparat mit Äther extrahiert, was beinahe zwei Wochen in Anspruch nahm. Die Ätherlösung hinterließ nach dem Abdestillieren und Eindunsten einen dicken, braunen Sirup, der die Eigenschaften einer organischen Säure zeigte, aber trotzdem er in Salze übergeführt und daraus wieder abgeschieden wurde, nicht zu reinigen war. Da wir darin auch Oxalsäure nachweisen konnten, wurde er zur Zerstörung derselben mit der 10- bis 15fachen Menge starker Salpetersäure in der Wärme behandelt, wobei eine deutliche Einwirkung unter Entwicklung roter Dämpfe bemerkbar war, während die Lösung selbst immer farbloser wird. Nachdem die Salpetersäure durch oftmaliges Eindampfen auf dem Wasserbad und Wiederauflösen in Wasser verjagt war, hinterblieb ein schwach gelb gefärbter kristallisierter Rückstand. Derselbe wurde nun anfangs mit Essigäther behandelt, worin sich der gefärbtere Teil löste, während ein weißer Kristallkuchen zurückblieb. Als sich aber herausstellte, daß beide Fraktionen identisch und nur im Grade der Reinheit unterschieden waren, wurde der ganze Rückstand im Wasser gelöst, mit Tierkohle

entfärbt und stark eingedampft. Der zurückbleibende Sirup erstarrte dann nach längerem Stehen oder augenblicklich beim Einimpfen mit etwas kristallisierter Substanz zu einem weißen Kristallkuchen, der aus zu strahligen Drusen vereinigten feinen Nädelchen besteht. Der Schmelzpunkt der auf Ton gestrichenen lufttrockenen Säure lag bei 229 bis 230° konstant. Die Ausbeute betreffend, wurden aus 50 *g* Cholesterin 2 bis 2·5 *g* reiner Säure erhalten. Die Analysenergebnisse wie auch Beschreibung der Eigenschaften und Salze folgt in der Zusammenfassung der Resultate.

Einwirkung von konzentrierter H_2SO_4 und Hg auf Cholalsäure.

Bei der Darstellung der Cholalsäure haben wir uns im großen und ganzen an die von F. Pregl[1] gemachten Angaben gehalten. Es wurden demgemäß Rindergalle mit Kalilauge durch 24 Stunden gekocht, dann mit Kohlensäure neutralisiert, eingedampft und mit Alkohol behandelt. Die alkoholische Lösung wurde hierauf verdünnt, mit Chlorbaryum gefällt, die Lösung vom Niederschlage getrennt und die rohe Cholalsäure mit Salzsäure gefällt. Die weitere Reinigung durch Umkristallisieren aus Alkohol nach Pregl's Angabe, die wegen der sehr großen Löslichkeit der Rohsäure in Alkohol mit großen Verlusten verbunden ist, haben wir nicht angewendet, da wir im Essigäther ein viel geeigneteres Lösungsmittel gefunden hatten, in welchem Lösungsmittel sich die Cholalsäure in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löst. Man geht dabei auch der Gefahr einer allfälligen Veresterung aus dem Wege, die nach Mylius schon beim Erwärmen mit Alkohol eintreten soll. Schon nach zweimaligem Umkristallisieren aus Essigäther erhält man die Cholalsäure in schönen, glänzend weißen Nadeln vom Schmelzpunkte 193° (unkorr.), der konstant bleibt. Als sehr zweckmäßig erwies es sich, mit den Mutterlaugen der ersten Kristallisation die Rohsäure mehreremal in der Kälte auszulaugen, wodurch der größte Teil des braunen Farbstoffes

[1] Archiv f. d. ges. Phys., Bd. 71, p. 303.

in Lösung ging und kein Verlust an Cholalsäure eintreten kann, da die Lauge ja damit gesättigt ist.

20 *g* der auf diese Weise dargestellten Cholalsäure wurden nun in einem Fraktionskolben mit der zwanzigfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure und drei Tropfen Quecksilber übergossen, wobei sie mit tief rotgelber Farbe und grüner Fluoreszenz in Lösung geht. Bereits in der Kälte tritt langsame Entwicklung von schwefliger Säure ein. Zweckmäßig läßt man nun einige Stunden auf dem Wasserbade stehen und erhitzt erst dann höher, weil dann die starke Reaktion glatter verläuft und kein Überschäumen eintritt. Es wird nun im Metallbade weiter erhitzt, bis die Schwefelsäure überdestilliert und die sich anfänglich abscheidende Kohle größtenteils verbrannt ist. Das Destillat enthält keine organische Substanz. Der Kolbeninhalt wurde dann mit der gleichen Menge Wasser verdünnt, von einem sich hiebei abscheidenden schwarzen pulverigen Körper, dessen Untersuchung zurückgestellt wurde, abfiltriert und die klare Lösung im Schacherl'schen Apparat ausgeäthert.

Die dunkelbraun gefärbte ätherische Lösung hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers einen braunen Sirup, der gleich mit starker Salpetersäure behandelt wurde, wobei ebenfalls heftige Einwirkung unter Entwicklung roter Dämpfe eintrat. Die wässerige Lösung wurde hierauf zur Vertreibung der Salpetersäure einigemale zur Trockene verdampft und hinterließ schließlich einen hellgelb gefärbten Kristallkuchen (F. 207). Die weitere Reinigung wurde diesmal durch Überführen in das Silbersalz und Zersetzen desselben vorgenommen. Es wurde deshalb die Säure genau mit NH_3 neutralisiert und dann Silbernitratlösung zugesetzt. Das sich abscheidende hellgelbe Silbersalz wurde abfiltriert, gewaschen, dann mit Salzsäure zersetzt und die wässerige Lösung der Säure stark eingedampft, wobei der Rückstand nach einiger Zeit zu einem dicken Brei feiner, sternförmig gruppierter Nadeln erstarrte. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser waren sie rein weiß und schmolzen bei 228° (unscharf). Aus 20 *g* wurden erhalten wenig über 1 *g* Säure.

Zusammenfassung der Resultate.

Aus dem Mitgeteilten ergibt sich also, daß durch Einwirkung von H_2SO_4 und Hg und darauf folgende Behandlung mit HNO_3 auf das Cholesterin wie auf die Cholalsäure dieselbe Säure vom Schmelzpunkte 228 bis 230° entsteht, welche wir, um auszudrücken, daß sich die beiden Verbindungen von der Säure ableiten, Rhizocholsäure nennen wollen.

Die Säure ist sehr leicht löslich in heißem Wasser, etwas weniger in kaltem Wasser und in Alkohol, schwer löslich in Äther und Essigäther, unlöslich in Benzol und Petroläther.

Bei der Analyse ergab sie folgende Zahlen:

0·1102 *g* im Vakuum und dann bei 105° getrocknete Säure aus Cholesterin gaben 0·1817 *g* CO_2 und 0·0236 *g* H_2O.

0·1090 *g*, bei 105° getrocknet, gaben 0·1802 *g* CO_2 und 0·0206 *g* H_2O (aus Cholesterin).

0·1097 *g* bei 105° getrocknete Säure aus Cholalsäure gaben 0·1809 *g* CO_2 und 0·0235 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet
	I (aus Cholesterin)	II (aus Cholesterin)	III (aus Cholalsäure)	für $C_8H_6O_7$
C ...	44·97	45·09	44·97	44·87
H ...	2·39	2·02	2·39	2·83

Die Analysen stimmen also auf die Formel $C_8H_6O_7$. Die etwas zu niederen Wasserstoffzahlen sind leicht erklärlich, da 0·01 *g* H_2O schon beiläufig 1% ausmacht. Die Säure ist, wie die Titration mit KOH und die Analyse der Silber- und Kalksalze zeigt, jedenfalls dreiwertig. Die stets etwas zu hoch gefundenen Metallzahlen finden wahrscheinlich darin ihre Erklärung, daß die OH-Gruppe bei der Salzbildung teilweise Metall bindet, welche Eigenschaft den Phenolcarbonsäuren ebenfalls zukommt.

0·5710 *g* Säure auf 100 *cm*³ gelöst. Je 20 *cm*³ der Lösung erforderten 16·4 *cm*³ Lauge, von der 1 *cm*³ = 1·146 $^n/_{10}$ KOH ist. Indikator Phenolphtaleïn.

Auf 100 Teile Säure verbrauchte KOH 88·27, ber. für $C_5H_3O(COOH)_3$ 78·71.

Betreffs der Salze wäre zu erwähnen: Das Kaliumsalz ist leicht wasserlöslich, etwas schwerer in Alkohol. Die Kalk- und Barytsalze zeigen die Eigentümlichkeit, daß sie in kaltem Wasser viel leichter löslich sind als im heißen,

weshalb die neutrale Lösung der Säure, mit Chlorcalcium versetzt, klar bleibt, beim Erhitzen aber das Kalksalz als dicke Gallerte abscheidet, die sich beim Erkalten wieder vollkommen löst. Nur wenn das Kochen längere Zeit fortgesetzt wird, wird das Salz pulverig und löst sich dann schwer oder nicht mehr auf.

Das Silbersalz, aus neutraler Lösung gefällt, ist im Wasser schwer löslich und beständig. Von den Analysen wollen wir nur die Prozentzahlen mitteilen.

Silbersalz.

	Gefunden			Berechnet für $Ag_3C_8H_3O_7$
	I.	II.	III.	
C	17·59	15·93	—	17·96
H	0·47	0·45	—	0·56
Ag	60·66	63·24	63·63	60·5

Eine Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung nach Landsberger gab eigentümlicherweise in wässeriger Lösung gar keine Erhöhung. Worin der Grund für dieses eigentümliche Verhalten liegt, können wir nicht angeben.

In alkoholischer Lösung ergaben 0·2658 *g* Säure in 20·584 *g* Alkohol eine Erhöhung von 0·11°.

In eisessigsaurer Lösung gaben 0·4399 *g* Säure in 23·065 *g* Eisessig eine Erhöhung von 0·296°.

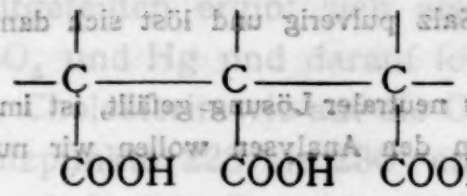
Molekulargewicht:

Gefunden		Berechnet für $C_8H_6O_7$
in Alkohol	in Eisessig	
135	163	214

Obwohl die Zahlen nicht gut stimmen, sprechen sie doch jedenfalls gegen eine Verdopplung der Formel, die ja auch sonst mehr als unwahrscheinlich wäre.

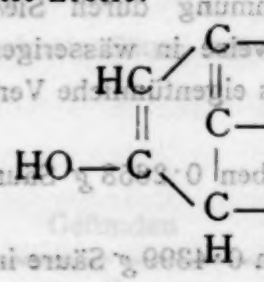
Aus den Analysenergebnissen ergibt sich also die Formel $C_8H_6O_7$ oder, da die Säure dreibasisch ist, $C_5H_3O(COOH)_3$, wegen des Verhaltens der Kalk- und Silbersalze wahrscheinlich $C_5H_2(OH)(COOH)_3$. Da die Säure gegen konzentrierte Schwefelsäure und Salpetersäure so beständig ist, ist wohl anzunehmen, daß die drei Carboxyle an drei verschiedene

Kohlenstoffe gebunden sind. Wir kommen dadurch zu der wahrscheinlichsten Gruppierung

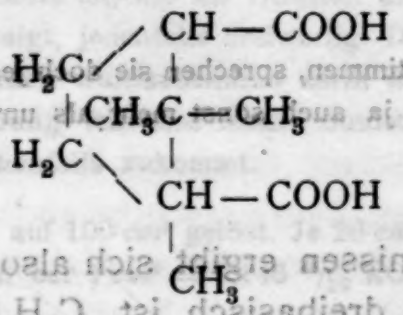


welche auch der Camphoronsäure, Tricarballylsäure, Zitronensäure und Aconitsäure eigentümlich ist. Auch das höchst charakteristische Verhalten der Kalksalze betreffs ihrer Löslichkeit, das ja auch die Zitronensäure zeigt, würde für eine Verwandtschaft mit diesen Körpern sprechen.[1] Nun wäre noch C_2H_2OH einzufügen.

Es ist dafür nach unserer Ansicht folgende Formulierung die wahrscheinlichste, besonders wenn man die Beständigkeit der Säure in Betracht zieht:



Selbstverständlich ist die Stellung der Doppelbindungen und der OH-Gruppe zu den Carboxylgruppen ganz ungewiß. Wir kämen dadurch zu einem Cyklopentanderivat, zu einer Cyklopentadienoxytricarbonsäure, eine Gruppierung, die wir auch bei der Camphersäure finden:



Camphersäure

und die Terpenen und Camphenen eigentümlich ist.

[1] Mauthner und Suida haben (Monatshefte für Chemie XXIV, 175) amorphe durch Oxydation des Cholesterins entstehende Säuren beschrieben, die

Bei Durchsicht der Literatur des Cholesterins findet man verschiedene Angaben, daß dasselbe mit den Terpenen im genetischen Zusammenhange steht; es wurde aber noch nie ein Beweis für diese Behauptung erbracht. Auf Grund der Arbeiten von Mautner und Suida wie auch von Windaus waren im Cholesterinmolekül vorgebildete hydrierte Kerne wahrscheinlich gemacht, mehr aber nicht. Etwas anders liegt die Frage bei der Cholalsäure. Hier liegt eine Angabe von Senkowski (Monatshefte für Chemie, XVII, 1) vor, nach welcher derselbe durch Einwirkung von starken Oxydationsmitteln auf Cholalsäure Phtalsäureanhydrit erhalten hat. Dieses jedenfalls interessante Ergebnis ist aber von anderer Seite nicht bestätigt, ja sogar für unrichtig erklärt worden.[1]

Wir glauben nun auf Grund der Ergebnisse unserer Untersuchung nicht nur den Beweis erbracht zu haben, daß dem Cholesterin wie der Cholalsäure eine analoge Konstitution zu Grunde liegt, sondern auch ein chemisches Argument für die Zusammengehörigkeit dieser Körper mit den Terpenen geliefert zu haben.

Schließlich möchten wir nur noch hervorheben, daß wir uns sehr wohl bewußt sind, daß sich in unserer Beweisführung noch manche Lücke findet und werden bestrebt sein, dieselbe in Bälde möglichst auszufüllen. Da aber von verschiedenen Seiten das Cholesterin bearbeitet wird und durch den Abgang des einen von uns (Witt) eine kurze Unterbrechung unserer Arbeiten eintritt, wollten wir mit der Veröffentlichung unserer noch nicht abgeschlossenen Untersuchung nicht länger zurückhalten. Da wir auch hoffen, bei der Untersuchung der anderen bei der Reaktion entstehenden Produkte Anhaltspunkte für den Aufbau des anderen Teiles des Moleküls zu

---

dasselbe Verhalten der Kalksalze zeigen. Es wäre jedenfalls von großem Interesse zu untersuchen, ob dieselben bei der Oxydation mit H_2SO_4 unsere Säure geben.

[1] Bullenheim wie F. Pregl (Monatshefte für Chemie XXIV, p. 65) behaupten, daß das vermeintliche Phtalsäureanhydrid nichts anderes als Oxalsäure ist.

erlangen, stellen wir an die Herren Fachgenossen die Bitte, uns das Studium des Cholesterins und der Cholalsäure in oben skizzierter Richtung noch einige Zeit zu überlassen.

Wir beabsichtigen auch, die Cholesterinsäure in unsere Untersuchung einzubeziehen.

Über den sogenannten Amidstickstoff der Proteïne

von

Zd. H. Skraup und **E. v. Hardt-Stremayr.**

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 6. Februar 1908.)

Es ist schon lange bekannt, daß bei der Spaltung der Eiweißkörper ein Teil des Stickstoffes als Ammoniak austritt und die beim Kochen mit Mineralsäuren abgespaltene Menge desselben wurde auch schon oft quantitativ bestimmt. Er wird Amidstickstoff genannt, obzwar der Nachweis, daß er Amiden entstammt, bisher nicht geführt worden ist.

Bei allen bisherigen Untersuchungen stand die Frage nach der Maximalmenge des Amidstickstoffes und sekundären Einflüssen auf seine Menge im Vordergrund und in dieser Richtung hat sich z. B. herausgestellt, daß im allgemeinen beim Kochen der Proteïne mit der etwa 20fachen Menge rauchender Salzsäure nach fünf Stunden ein Maximum so gut wie erreicht ist.[1] Diese Maximalmengen sind von großer Bedeutung, denn sie sind bei den einzelnen Proteïnen recht verschieden. Die verschiedenen Bestandteile des Weizenklebers geben bis zu 4·4 Amidstickstoff (als Ammoniak gerechnet), die meisten anderen Proteïne weniger, meist unter 2%, manche noch viel weniger, so das Glutin, für welches bis 0·4% angegeben ist und in welchem wir, wie weiter gezeigt werden soll, Amidstickstoff überhaupt nicht finden konnten.

Wie die Mengen des Amidstickstoffes bei kürzerer und auch sonst weniger energischer Hydrolyse sind, wurde merkwürdigerweise niemals in Untersuchung gezogen. Wir haben

---

[1] Hausmann, Z. f. phys. Chem., *27*, 91, *29*, 136; Henderson, Ebend., *29*, 47; Kutscher, Ebend., *31*, 215; Gümbel, Hofmeister's Beiträge, *5*, 297.

diese Lücke durch Untersuchung von Kaseïn, Edestin, Serumglobulin, kristallisiertes Eieralbumin, Gelatine, sowie der Lysalbinsäure und Protalbinsäure von Paal auszufüllen gesucht.

Die Hydrolyse erfolgte durchwegs mit Salzsäure, mit rauchender rund 40% (genauer 39·8%), mit einfach und doppelt verdünnter, durch fünf Stunden und darüber und in kürzerer Zeit bis zu einer Viertelstunde und darunter.

Dabei hat sich zunächst herausgestellt, daß wir in allen den untersuchten Proteïnen den Amidstickstoff geringer fanden als bisher.

So enthält die Cohnheim'sche Tabelle für Kaseïn, Edestin, Serumglobulin, Eieralbumin und Gelatine die Zahlen 1·8, 1·7, 1·5, 0·4, wir fanden 1·6, 1·6, 1·0, 1·1 und 0·0.

Es sei bemerkt, daß die Maximalzahlen der früheren Untersuchungen untereinander aber auch nicht unwesentlich abweichen.

Die Suche nach einem experimentellen oder rechnerischen Fehler unsererseits war ohne Resultat.

Unsere Maximalzahlen stehen aber für die meisten der Proteïne untereinander ungefähr in demselben Verhältnisse wie die anderer Chemiker, so daß diese Differenz die bei weniger energischer Hydrolyse ermittelten Verhältnisse wesentlich nicht beeinflussen kann.

Bei kürzerer Einwirkung konzentrierter und auch verdünnter Säuren fanden wir nun, daß schon nach 15 Minuten, in ersterem Falle selbst nach fünf Minuten schon rund zwei Drittel und darüber des überhaupt leicht abspaltbaren Stickstoffes ausgetreten sind und das letzte Drittel des Wertes von da ab erst bei gesteigerter Einwirkung austritt.

Weniger auffällige Unterschiede bei verschiedener Konzentration sollen im experimentellen Teile erwähnt werden.

Die erwähnte bisher ganz übersehene Tatsache scheint uns ziemlich wichtig zu sein.

Da der Verlauf der vollständigen Hydrolyse in ihren einzelnen Stadien bei den Proteïnen nur sehr unvollkommen bekannt und vor allem nicht sichergestelt ist, aus welchen Atomkomplexen der »Amidstickstoff« entsteht, so ist es dermalen kaum möglich anzugeben, welches die Ursachen der bei

energischerer Einwirkung noch immer wahrnehmbaren Zunahme des sogenannten Amidstickstoffes sind.

Wohl läßt sich aber mit einiger Wahrscheinlichkeit erklären, in welchem Stadium die größere Menge des »Amidstickstoffes«, rund zwei Drittel, austritt.

Nach allem, was man über die Hydrolyse weiß, werden anfänglich die Proteïne in Albumosen übergeführt. Bei manchen Proteïnen sind verschiedene solcher Albumosen nachgewiesen worden. Vermutlich sind auch diese Albumosen keine einheitlichen Verbindungen, sie sind aber durch Löslichkeitsverhältnisse und durch Farbenreaktionen doch so weit unterschieden, daß man sie mindestens als verschiedene Gattungen auseinanderhalten muß.

Ob diese Albumosen nebeneinander oder hintereinander auftreten, ob schon bei ihrer Entstehung primäre Bestandteile (Aminosäuren, Diaminosäuren etc.) auftreten, ob Analoges für jene Phasen gilt, in welchen die sogenannten Peptone entstehen, ist alles noch sehr unbestimmt. Daß aber ein stufenweiser Abbau erfolgt, ist außer allem Zweifel, seitdem unter den Produkten der Hydrolyse relativ komplizierte Polypeptide von E. Fischer und seinen Schülern aufgefunden worden sind. Und weiter kann als sicher betrachtet werden, daß auch bei der Einwirkung konzentrierter Säuren und bei erhöhter Temperatur annähernd dieselbe Reihe von Prozessen sich abspielen wird wie bei der Einwirkung von Enzymen.

Und so läßt sich der Schluß ziehen, daß die Hauptmenge des Amidstoffes bei jenen ersten Spaltungen des Proteïnmoleküls frei wird, bei welchen das Proteïn zunächst in Albumosen übergeht.

Infolgedessen ist die Bildung der Albumosen kein ausschließlich hydrolytischer Prozeß, sondern begleitet von einer Ammoniakabspaltung und so lange Gegengründe nicht bekannt sind, kann man vorläufig auch weiter annehmen, daß die Ammoniakspaltung mit der Bildung der Albumosen direkt verknüpft ist. Daß sie ebensogut auch sekundär aus den Albumosen erfolgen könnte, ist selbstverständlich.

Da für die eine oder andere dieser Annahmen Tatsachen nicht vorliegen, hätte es wenig Bedeutung, weiter über die bei

fortschreitender Hydrolyse zunehmende Menge des Amidstickstoffes Vermutungen anzustellen.

Der Verlauf der Bildung von Amidstickstoff aus Lysalbinsäure und Protalbinsäure gibt aber dafür doch einigen Anhaltspunkt.

Lysalbin- und Protalbinsäure haben in ihrem Verhalten Ähnlichkeit mit den Albumosen. Hierüber soll bei anderer Gelegenheit berichtet werden.

Aus den im experimentellen Teile mitgeteilten Daten geht hervor, daß bei ihrer Hydrolyse durch Säuren gleichfalls die Hauptmenge des Amidstickstoffes schon anfänglich austritt. Man kann deshalb die Vermutung anschließen, daß die Abspaltung von Amidstickstoff auch vor sich geht, wenn die primären Albumosen weiter abgebaut werden. Hiefür stimmen auch die Mengen von Amidstickstoff, die Henderson[1] für Albumosen mitteilt.

Experimenteller Teil.

Von den einzelnen Proteinen wurde durch Trocknen bei 105 bis 110° der Wassergehalt ein für allemal bestimmt, für die Versuche aber lufttrockene Substanz abgewogen. Die bei den einzelnen Versuchen angegebenen Mengen sind die durch Umrechnung erhaltenen wasserfreien Mengen.

Die Ausführung der Versuche war folgende:

Je 2 *g*, bei manchen Versuchen 3 *g*, wurden mit 40 cm^3 der Säure unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Es wurden stets Kautschukstöpsel verwendet. Dann wurde unter Kühlung mit Wasser etwas überschüssiges, vorher ausgeglühtes und dann mit Wasser ausgekochtes Magnesiumoxyd eingetragen, ein geräumiger Tropfenfänger aufgesetzt und das Ammoniak mit Wasserdampf übergetrieben; in der Vorlage befand sich eine titrierte Menge überschüssiger $^1/_{10}$ n. HCl.

Um das starke Schäumen zu mäßigen, wurde Paraffin zugesetzt. Paraffin und Magnesiumoxyd hatten sich in blinden

[1] Z. f. phys. Chem., *29*, 49.

Versuchen frei von Ammoniak erwiesen, ebenso die zur Hydrolyse verwendeten Proteïne.

Wir haben auch Destillationen im luftverdünnten Raume versucht, sie aber aufgegeben, weil bei diesen das Überschäumen noch schwieriger zu verhüten war.

Über die bei wechselnden Konzentrationen und Zeiten erhaltenen Mengen von Ammoniak sei dem früher schon Erwähnten noch zugefügt, daß bei relativ kurzer Dauer der Hydrolyse (bis gegen eine Stunde) kein merklicher Unterschied zu sehen ist zwischen konzentrierter (40%) und auf die Hälfte verdünnter (20%) Salzsäure, während dagegen bei zirka 10% HCl bedeutend weniger Ammoniak abgespalten wurde. Dagegen scheint bei längerer Dauer des Kochens konzentrierte Salzsäure etwas stärker einzuwirken als 20prozentige und auch durch einen großen Überschuß an Salzsäure die abgespaltene NH_3-Menge etwas größer zu werden.

Länger als fünf Stunden wurde das Erhitzen nur einmal beim Kaseïn fortgesetzt und war die abgespaltene Ammoniakmenge nach zehnstündigem Kochen nicht größer als bei fünfstündigem.

Kaseïn (nach Hammarsten, Merck'sches Präparat).

Bei den Versuchen kamen jedesmal $3\,g$ in Anwendung. In der Cohnheim'schen Tabelle (2. Auflage) ist für Amidstickstoff (als NH_3 berechnet) als Maximum 1·8% angegeben.

Dauer der Hydrolyse	Konzentration der HCl	Verbrauchte Kubikzentimeter $^1/_{10}$n. HCl	N in Prozenten		NH_3 in Prozenten der Substanz
			der Substanz	des Gesamtstickstoffes [1]	
5 Minuten	konzentriert	16·7	0·85	5·4	1·02
$^1/_4$ Stunde	$^1/_2$ verdünnt	18·1	0·92	5·9	1·11
	konzentriert	18·4	0·94	6·0	1·13
$^1/_2$ »	$^1/_4$ verdünnt	10·0	0·51	3·2	0·61

[1] Bei der Berechnung von Prozenten des Gesamtstickstoffes wurden die Durchschnittszahlen aus dem Cohnheim'schen Buche zu Grunde gelegt.

Dauer der Hydrolyse	Konzentration der HCl	Verbrauchte Kubikzentimeter $^1/_{10}$ n. HCl	N in Prozenten der Substanz	N in Prozenten des Gesamtstickstoffes [1]	NH_3 in Prozenten der Substanz
$^1/_2$ Stunde	$^1/_2$ verdünnt	18·6	0·95	6·1	1·14
»	konzentriert	18·6	0·95	6·1	1·14
1 »	$^1/_2$ verdünnt	16·9	0·86	5·5	1·03
»	konzentriert	19·1	0·97	6·2	1·17
2 Stunden	»	21·6	1·10	7·0	1·33
3 Stunden	»	20·4	1·04	6·7	1·25
4 »	»	21·2	1·08	6·9	1·30
5 »	verdünnt	19·6	1·00	6·4	1·21
»	konzentriert	24·1	1·23	7·9	1·38
»	»	26·5	1·34	8·5	1·62
10 »	»	26·2	1·33	8·4	1·61

Anschließend an diese Versuche wurden auch solche mit der halben Menge (20 cm^3 auf 3 g Kaseïn) der 40prozentigen Säure ausgeführt. Die Mengen an Amidstickstoff fanden auch wir geringer als unter sonst gleichen Verhältnissen mit der größeren Menge von Säure.

Dauer der Hydrolyse	Verbrauchte Kubikzentimeter $^1/_{10}$ n. HCl	N in Prozenten der Substanz	N in Prozenten des Gesamt-N	NH_3 in Prozenten der Substanz
$^1/_2$ Stunde	14·2	0·69	4·4	0·84
1 »	14·9	0·74	4·8	0·88
2 »	16·5	0·83	5·3	0·99
3 »	17·7	0·90	5·8	1·08

Edestin (von Höchst).

Beim Edestin ist bei Cohnheim 1·74% Ammoniak angegeben; wir fanden nach einer Viertelstunde 1·20% und nach fünf Stunden 1·59%; verdünnte Salzsäure wirkt merklich schwächer als konzentrierte.

Angewendet je 3 g Trockensubstanz.

[1] Bei der Berechnung von Prozenten des Gesamtstickstoffes wurden die Durchschnittszahlen aus dem Cohnheim'schen Buche zu Grunde gelegt.

Dauer der Hydrolyse	Konzentration der HCl	Verbrauchte Kubikzentimeter $^1/_{10}$n. HCl auf 3 *g*	N in Prozenten: der Substanz	N in Prozenten: des Gesamtstickstoffes	NH_3 in Prozenten der Substanz
$^1/_4$ Stunde	$^1/_2$ verdünnt	17·6	0·91	4·9	1·09
	konzentriert	19·1	0·99	5·3	1·20
$^1/_2$ »	»	19·3	1·00	5·4	1·21
	$^1/_4$ verdünnt	8·8	.	.	0·46
1 »	$^1/_2$ »	15·8	0·82	4·4	0·98
	konzentriert	22·5	1·18	6·4	1·41
5 Stunden	verdünnt	16·2	0·85	4·5	1·02
	konzentriert	22·3	1·16	6·2	1·39
	»	25·4	1·32	7·0	1·59

Serumglobulin (von Höchst).

Beim Serumglobulin sind die Zahlen bedeutend niederer als die von Hausmann gefundenen. Während er 1·75% Ammoniak angibt, erhielten wir im Maximum nur 1·06%.

Angewendet je 2 *g* Trockensubstanz.

Dauer der Hydrolyse	Konzentration der HCl	Verbrauchte Kubikzentimeter $^1/_{10}$n. HCl auf 2 *g*	N in Prozenten: der Substanz	N in Prozenten: des Gesamtstickstoffes	NH_3 in Prozenten der Substanz
5 Minuten	konzentriert	6·9	0·53	3·4	0·64
$^1/_2$ Stunde	$^1/_2$ verdünnt	7·9	0·60	3·8	0·72
	konzentriert	7·8	0·60	3·8	0·72
5 Stunden	$^1/_2$ verdünnt	9·2	0·71	4·5	0·85
	konzentriert	11·5	0·88	5·6	1·06

Gelatine (Goldmarke).

Bei der Gelatine sind von E. Hart[1] 0·43% angegeben. Wir fanden in zwei Versuchen Amidstickstoff überhaupt nicht.

[1] Z. f. phys. Chem., *33*, 347 (1901).

Kristallisiertes Eieralbumin.

Kristallisiertes Eieralbumin, das wiederholt umkristallisiert war, wurde in heißem Wasser denaturiert und dann bis über das Verschwinden der Schwefelsäurereaktion mit Wasser gewaschen. Hier ist die im Maximum abgespaltene Ammoniakmenge 1·09 besonders geringer als bei Hausmann, welcher 1·5% fand.

Bei der Hydrolyse wurde je 2 *g* Trockensubstanz verwendet.

Dauer der Hydrolyse	Konzentration der HCl	Verbrauchte Kubikzentimeter $^1/_{10}$n. HCl auf 2 *g*	N in Prozenten der Substanz	N in Prozenten des Gesamtstickstoffes	NH_3 in Prozenten der Substanz
$^1/_4$ Stunde	konzentriert	8·2	0·60	4·0	0·72
	$^1/_2$ verdünnt	8·2	0·60	4·0	0·72
5 Stunden	konzentriert	12·8	0·90	6·0	1·09

Zum Schlusse wurden noch protalbinsaures und lysalbinsaures Natrium untersucht.

Verwendet wurden käufliche Präparate von Kalle & Comp. in Biebrich, bei jedem Versuche 2 *g* Trockensubstanz.

Dauer der Hydrolyse	Konzentration der HCl	Protalbinsaures Na: Verbrauchte Kubikzentimeter $^1/_{10}$n. HCl	Protalbinsaures Na: Prozent N	Protalbinsaures Na: Prozent NH_3	Lysalbinsaures Na: Verbrauchte Kubikzentimeter $^1/_{10}$n. HCl	Lysalbinsaures Na: Prozent N	Lysalbinsaures Na: Prozent NH_3
$^1/_4$ Stunde	verdünnt	5·8	0·42	0·50	7·2	0·54	0·65
$^1/_2$ »	»	5·9	0·42	0·50	7·6	0·57	0·69
	konzentriert	6·1	0·43	0·51	7·6	0·57	0·69
5 Stunden	»	8·3	0·58	0·70	11·3	0·86	1·04

Zur Konstitution der Ellagsäure

(III. Mitteilung über Laktonfarbstoffe)[1]

von

J. Herzig und Julius Polak.

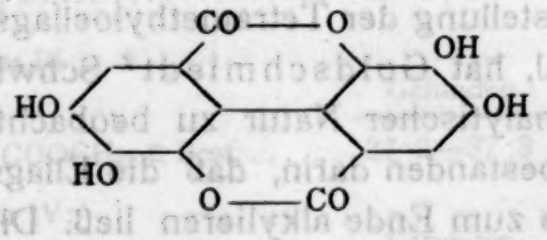
Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Februar 1908.)

Herzig und Tscherne[2] haben am Schlusse ihrer Abhandlung über Reso- und Galloflavin auf die große Analogie im Verhalten der von ihnen beschriebenen Methyloderivate einer- und der von Goldschmiedt[3] dargestellten Tetramethyloellagsäure andrerseits hingewiesen.

Dadurch war ein Anhaltspunkt in Bezug auf die Konstitution der obgenannten Verbindungen gegeben, es war aber außerdem die Möglichkeit geboten, auf dem von Herzig und Tscherne eingeschlagenen Wege die Ellagsäure vollkommen aufzuklären und so die von Graebe[4] für dieselbe in geistreicher Weise erschlossene Strukturformel I möglicherweise zu beweisen.

I



[1] I. Monatshefte für Chemie, *25*, 603. II. Ann. für Chemie u. Pharm. *351*, 24. Festschrift Ad. Lieben, p. 150.

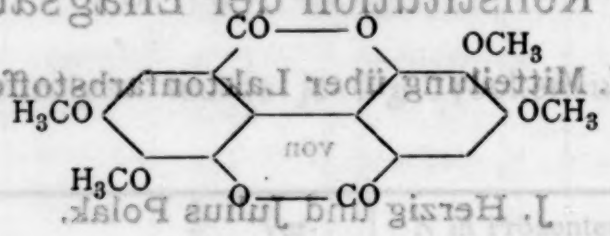
[2] Ann. für Chemie u. Pharm. *351*, 24.

[3] Monatshefte für Chemie, *26*, 1139.

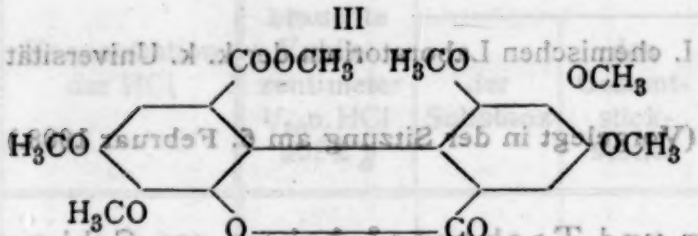
[4] Ber. der Deutschen chem. Ges., *36*, 212.

Wie aus dem experimentellen Teile ersichtlich sein wird, ist dieser Beweis als erbracht zu betrachten. Von der Tetramethyloellagsäure II ausgehend, konnten wir durch Aufspaltung der Laktonbindungen sowohl den Monoätherester III als auch den Diätherester IV herstellen.

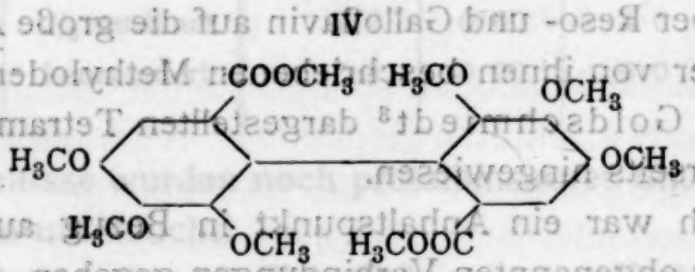
II



III



IV



Beide Ätherester ließen sich durch Verseifen in die entsprechenden Äthersäuren überführen und auch die Umwandlung derselben in die Ellagsäure durch Entmethylieren konnte ganz exakt nachgewiesen werden.[1]

Auf einen sehr merkwürdigen, interessanten Umstand muß aber besonders aufmerksam gemacht werden.

Bei der Darstellung der Tetramethyloellagsäure, unserem Ausgangsmaterial, hat Goldschmiedt[2] Schwierigkeiten präparativer und analytischer Natur zu beobachten Gelegenheit gehabt. Erstere bestanden darin, daß die Ellagsäure sich nur sehr mühsam bis zum Ende alkylieren ließ. Die analytischen Schwierigkeiten resultierten aus der nicht glatten Abspaltbar-

[1] Die Beziehungen des Norderivates der Substanz IV zur Ellagengerbsäure werden sich nunmehr leicht festlegen lassen und soll darüber später berichtet werden.

[2] Monatshefte für Chemie, *26*, 1139.

keit des Jodmethyls aus der Tetramethyloellagsäure nach der üblichen Zeisel'schen Methode.

Die Herstellung der Tetramethyloellagsäure geht nach unseren wiederholten Erfahrungen ziemlich gut vor sich und ist die von Goldschmiedt angewendete umständliche Methode des Auflösens in Alkali und des Wiederausfällens zum Behufe der vollständigen Methylierung nicht notwendig. Die Operation ist beendet, wenn nach dreitägigem Stehen der ätherischen Suspension im geschlossenen Gefäß der abdestillierte Äther einen nachweisbaren Überschuß von Diazomethan enthält.

Die nicht glatte Zersetzung der Tetramethyloellagsäure mittels kochender Jodwasserstoffsäure hat Goldschmiedt zwar beobachtet, aber nicht weiter verfolgt. Hingegen konnte er durch eine kleine Modifikation der gewöhnlichen Zeisel'schen Methode die der Theorie entsprechenden Zahlen erhalten.

Für uns war das eingehende Studium dieser Verhältnisse viel wichtiger und es ergab sich, daß sowohl die Tetramethyloellagsäure als auch die oben erwähnten Ätherester III und IV und ebenso die entsprechenden Äthersäuren nach der gewöhnlichen Methoxylbestimmung mehr oder weniger gut nur $(n-1)$ der vorhandenen n Methoxylgruppen anzeigen. Eine Gruppe entzieht sich also vollkommen der Reaktion.

Bei der Wichtigkeit dieser Tatsache mögen hier die entsprechenden Zahlen vorerst Platz finden.

In 100 Teilen:

1. Tetramethyloellagsäure:	Gefunden	Berechnet für 3 OCH_3	Berechnet für 4 OCH_3
$C_{14}H_2O_4(OCH_3)_4$, 4 Best.	24·4—25·3	26·0	34·6

2. Ätherester III:	Gefunden	Berechnet für 5 OCH_3	Berechnet für 6 OCH_3
$C_{13}H_2O_2(OCH_3)_5COOCH_3$, 2 Best.	37·2—37·3	38·5	46·0

3. Ätherester IV:	Gefunden	Berechnet für 7 OCH_3	Berechnet für 8 OCH_3
$C_{12}H_2(OCH_3)_6(COOCH_3)_2$, 5 Best.	45·7—47·3	48·2	55·1

4. Äthersäure:	Gefunden	Berechnet für 5 OCH_3	Berechnet für 6 OCH_3
$C_{12}H_2(OCH_3)_6(COOH)_2$, 3 Best.	36·1—37·6	36·7	44·1

Die theoretisch geforderten Zahlen können erhalten werden, wenn man, genau den Goldschmiedt'schen Angaben folgend, nach der normalen Ausführung der Bestimmung 2 bis 3 cm^3 konzentrierte Jodwasserstoffsäure (1·96 spez. Gew.) hinzufügt, neue Silberlösung vorlegt, einige Stunden kocht und diese Prozedur so oft wiederholt, bis eine rein negative Bestimmung resultiert. Dabei kommt es bei der Wiederholung äußerst selten zu einer Trübung und Klärung der Silberlösung, sondern die Doppelverbindung scheidet sich langsam in Form feiner weißer Nadeln aus. Mit Rücksicht auf die lange Dauer des Kochens haben wir die Bestimmungen mit sehr gutem Erfolge in dem von Stritar[1] angegebenen Apparat ausgeführt, der nur Glasschliffe enthält. Zur Demonstration des Ganges der Reaktion bei diesen Bestimmungen möge eine neuerdings von Prof. Goldschmiedt ausgeführte Bestimmung der Tetramethylo-ellagsäure angeführt werden, welche er uns zur Verfügung gestellt hat.

1. Nach $1^1/_2$ Stunden Kochen mit 15 cm^3 HJ (1·7 spez. Gew.)	22·62% OCH_3
2. 2 cm^3 HJ (1·96 spez. Gew.) zugefügt, 5 Stunden gekocht.	4·76 » »
3. Nochmals 5 Stunden gekocht.....	2·99 » »
4. 1 cm^3 HJ (1.96 spez. Gew.) zugefügt, 5 Stunden gekocht.	3·15 » »
	33·52% OCH_3

Nach weiterem sechsstündigen Kochen blieb die Silbernitratlösung vollkommen klar und trübte sich auch beim Verdünnen nicht.

In Bezug auf die von uns nach dieser Modifikation ausgeführten Analysen sei auf den experimentellen Teil verwiesen.

Dem experimentellen Teil über dieses Thema wollen wir noch ein Kapitel anschließen, welches die künstliche Darstellung der Ellagsäure nach Versuchen des Fräuleins v. Bronneck abhandelt.

Dankend sei bemerkt, daß diese Versuche durch eine Subvention der kaiserl. Akademie der Wissenschaften ermöglicht wurden.

[1] Z. anal. Chemie, *42*, 579.

Experimenteller Teil.

I. Tetramethyloellagsäure und ihre Derivate.

Die verwendete Ellagsäure war uns von Herrn Prof. Goldschmiedt zur Verfügung gestellt worden, wofür ihm der beste Dank abgestattet werden soll. Sie stammt aus Dividivi ebenso wie die neuerdings von den Höchster Farbwerken unter dem Namen Alizaringelb in den Handel gebrachte Ellagsäure. Auch diesen Farbwerken wollen wir für die Überweisung einer größeren Partie des Präparates unseren Dank ausdrücken.

Die Ellagsäure wurde, mit Äther überschichtet, in einem geschlossenen Gefäße mit Diazomethan behandelt; als nach drei Tagen ein merklicher Überschuß vorhanden war, wurde filtriert und der Äther abdestilliert; die konzentrierte ätherische Lösung zeigte eine intensiv grüne Färbung und es schied sich aus derselben eine sehr geringe Menge eines weißen Körpers aus, der wohl das Derivat eines zweiten Bestandteiles der Dividivi vorstellt. Die abfiltrierte Methyloellagsäure wurde getrocknet, zweimal mit Alkohol aufgekocht, heiß filtriert und dann nochmals bei 100° zur Konstanz getrocknet; hierauf wurde der Methoxylgehalt bestimmt. Die nach gewöhnlicher Methode erhaltenen Methoxylzahlen mögen aus der Einleitung ersehen werden.

Nach dem Vorgange Goldschmiedt's wurde erhalten:

I. 0·1924 *g* Substanz mit 15 *cm*³ HJ (1·7) 1 Stunde gekocht, 0·3475 *g* Jodsilber entspr. 23·82% OCH_3.

II. 1 *cm*³ konz. HJ (1·96) zugefügt, $6^1/_2$ Stunden gekocht, 0·1165 *g* Jodsilber entspr. 7·99% OCH_3.

III. 1 *cm*³ konz. HJ (1·96) zugefügt, $5^1/_2$ Stunden gekocht, 0·0150 *g* Jodsilber entspr. 1·03% OCH_3.

IV. 1 *cm*³ konz. HJ (1·96) zugefügt, 2 Stunden gekocht, keine Trübung.

Wir erhielten daher zusammen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_2O_4(OCH_3)_4$
OCH_3.....	32·84%	34·63%

Daß diese Zahl mit der berechneten nicht besser übereinstimmt, hat wohl seinen Grund darin, daß sich die Substanz ihrer Unlöslichkeit wegen nicht reinigen läßt und demzufolge

jedes Kriterium der Reinheit in diesem Falle fehlt. Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Werten ist, wie aus dem Folgenden zu ersehen sein wird, bei den gut kristallisierenden, leicht löslichen Derivaten eine weit bessere.

Weitere Alkylierung der Tetramethyloellagsäure.

Die so gewonnene Tetramethyloellagsäure wurde mit der gleichen Gewichtsmenge Kali und einem 50prozentigen Überschuß des berechneten Jodmethyls durch 16 Stunden am Rückflußkühler bei Wasserbadtemperatur gekocht; nach dieser Zeit wurde der Alkohol und das überschüssige Jodmethyl abdestilliert, das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, abfiltriert und sehr sorgfältig mit schwefliger Säure und Wasser gewaschen. Diese Masse wurde hierauf zweimal mit Alkohol aufgekocht, wobei immer etwas unzersetzte Methyloellagsäure zurückblieb.

Die alkoholische Lösung lieferte ein kristallinisches Produkt, welches in zwei Verbindungen getrennt werden konnte. Die in Alkohol sehr schwer lösliche Substanz entsteht immer in sehr geringer Menge und konnte durch öfteres Umkristallisieren mit dem konstanten Schmelzpunkt 187 bis 189° erhalten werden.

Die Hauptmenge besteht aus einer leichter löslichen Substanz, deren Schmelzpunkt bei 109 bis 111° lag. Wir befaßten uns zunächst mit dem Körper vom Schmelzpunkte 109 bis 111°, da der andere in so geringer Menge entstanden war, daß wir erst durch wiederholte Darstellung die zur Aufklärung dieses Körpers unbedingt erforderliche Menge erhalten konnten.

Ätherester vom Schmelzpunkt 109 bis 111°.

Bei unserem Bestreben, den Körper vom Schmelzpunkte 109 bis 111° durch wiederholtes Umkristallisieren ganz rein zu erhalten, fanden wir, daß er in zwei Modifikationen auftrat: in einer grobkristallinischen, vom Schmelzpunkte 109 bis 111° und in einer aus feinen weißen Nadeln bestehenden vom Schmelzpunkte 90 bis 95°. Die Verbindung kristallisierte bei schnellem Abkühlen aus konzentrierter alkoholischer Lösung und Einrühren der Form 109 bis 111° in der grobkristallinischen

aus sehr verdünnter Lösung in der Modifikation vom Schmelzpunkte 90 bis 95°. Die niedrigschmelzende Form konnte durch gründliches Verreiben mit einem gleichen Teile der höherschmelzenden in diese übergeführt werden; der Mischschmelzpunkt beider liegt also bei 109 bis 111°. Auch durch Umkristallisieren aus Benzol und Petroläther oder aus Benzol allein versuchten wir zu der höherschmelzenden stabilen Form zu kommen; dies ist aber nur unvollkommen gelungen. Es war wohl eine Erhöhung des Schmelzpunktes deutlich zu erkennen, aber die Substanz begann immer schon bei 92 bis 95° zu schmelzen. Nachdem der Schmelzpunkt beider Modifikationen konstant und scharf war, gingen wir daran, ihre Zusammensetzung durch Analyse zu bestimmen.

Die Elementaranalysen des vakuumtrockenen Körpers (F 109 bis 111°) ergaben folgende Zahlen:

I. 0·2112 *g* Substanz gaben 0·4531 *g* Kohlensäure und 0·1055 *g* Wasser.
II. 0·2112 *g* » » 0·4525 *g* » » 0·1110 *g* »
III. 0·1978 *g* » » 0·4232 *g* » » 0·0993 *g* »

Die Elementaranalyse der Verbindung (F 90 bis 95°):

IV. 0·1957 *g* Substanz gaben 0·4200 *g* Kohlensäure und 0·0960 *g* Wasser.

Die Methoxylbestimmung ergab folgendes Resultat:

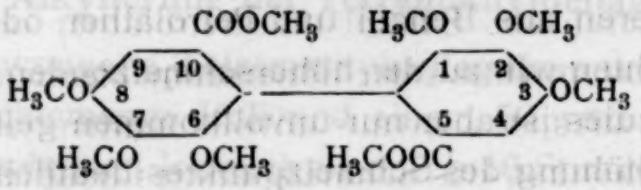
V. 1. 0·1476 *g* Substanz, mit 15 cm^3 HJ (1·7) 1 Stunde gekocht, gaben 0·5190 *g* Jodsilber entspr. 46·46% OCH_3.
2. Zusatz 1·5 cm^3 konz. HJ (1·96), $6^1/_2$ Stunden gekocht, 0·0858 *g* Jodsilber entspr. 7·67% OCH_3.
3. Zusatz 1 cm^3 konz. HJ (1·96) $4^1/_2$ Stunden gekocht, 0·0094 *g* Jodsilber entspr. 0·84% OCH_3.
4. Ohne weiteren Zusatz von konz. HJ (1·96) noch $4^1/_2$ Stunden gekocht, keine Trübung selbst beim Verdünnen der Nitratlösung.

Die Analysenwerte stellen sich zu den berechneten, wie folgt:

In 100 Teilen:

	Gefunden					Berechnet für
	I	II	III	IV	V	$C_{12}H_2(OCH_3)_6(COOCH_3)_2$
C	58·52	58·42	58·34	58·50	—	58·66
H	5·54	5·82	5·56	5·46	—	5·77
OCH_3.	—	—	—	—	54·97	55·11

Wir sehen, daß die gefundenen Werte sehr genau mit den berechneten übereinstimmen, und so haben wir tatsächlich einen Ätherester der Ellagsäure von der Zusammensetzung eines Biphenyl-1, 2, 3, 6, 7, 8-methoxy-5, 10-carbonsäuremethylesters



vor uns.

Wir haben versucht, diesen Ätherester zu destillieren, um zu sehen, ob er unzersetzt flüchtig sei, da wir die Absicht hatten, sein Molekulargewicht zu bestimmen. Die Destillation wurde im Vakuum bei einem Drucke von 0·056 *cm* vorgenommen; die Substanz ging bei 230° konstant über. Das Destillat stellt eine ungemein zähe, übelriechende Masse dar. Es läßt sich daraus schließen, daß der Ätherester nicht völlig unzersetzt destillabel ist; erst nach längerem Stehenlassen mit etwas Alkohol und Spuren der Substanz vom Schmelzpunkte 109 bis 111° wurde das Destillat ganz kristallinisch, ohne jedoch den unangenehmen Geruch zu verlieren.

Äthersäure vom Schmelzpunkt 238 bis 240°.

Der Ätherester 109 bis 111° wurde mit der halben Gewichtsmenge Kali in alkoholischer Lösung eine Stunde lang im Wasserbad gekocht; der Alkohol wurde dann abdestilliert, das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen und mit Salzsäure angesäuert. Es schied sich ein weißer kristallinischer Körper aus, der durch wiederholtes Waschen von eventuell vorhandener anorganischer Verunreinigung befreit wurde. Überdies wurde die Substanz zur vollständigen Reinigung in Äther aufgenommen (sehr schwer löslich) und aus dem ätherischen Extrakt gewonnen. Der rohe Schmelzpunkt lag bei 230 bis 236° und stieg durch oftmaliges Umkristallisieren zuerst aus verdünntem Alkohol (50%), später aus Alkohol bis 240°, wo er konstant blieb.

Die Analysen dieser bei 100° zur Konstanz getrockneten Verbindung ergaben:

I. 0·1937 *g* Substanz lieferten 0·4010 *g* Kohlensäure und 0·0917 *g* Wasser.
II. 0·2009 *g* » » 0·4169 *g* » » 0·0965 *g* »
III. 0·2040 *g* » » 0·4248 *g* » » 0·1021 *g* »

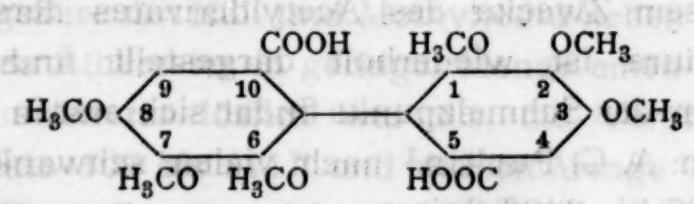
Die Bestimmung des Methoxylgehaltes lieferte folgendes Resultat:

IV. 1. 0·1542 *g* Substanz nach einstündigem Kochen mit 15 *cm*³ HJ (1·7) 0·4265 *g* Jodsilber entspr. 36·51% OCH_3.
2. Zusatz 1·5 *cm*³ HJ (1·96), 3½ Stunden gekocht, 0·0854 *g* Jodsilber entspr. 7·30% OCH_3.
3. Ohne Zusatz 4 Stunden gekocht, 0·0071 *g* Jodsilber entspr. 0·60% OCH_3.
4. Zusatz 1 *cm*³ HJ (1·96) 3 Stunden gekocht, keine Trübung selbst beim Verdünnen.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{12}H_2(OCH_3)_6(COOH)_2$
	I	II	III	IV	
C.....	56·47	56·59	56·76	—	56·87
H.....	5·26	5·32	5·53	—	5·21
OCH_3	—	—	—	44·41	44·07

Nach den gefundenen Werten stellt diese Verbindung die Äthersäure des oben beschriebenen Ätheresters dar und hat sonach die Konfiguration einer Biphenyl-1,2,3,6,7,8-methoxy-5, 10-carbonsäure



Diese Säure wurde in wäßrig-alkoholischer Lösung mit $^n/_{10}$ Kalilauge unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator titriert.

0·1934 *g* Substanz verbrauchten 0·0537 *g* KOH; berechnet 0·0512 *g* KOH.

Der oben erwähnte Schmelzpunkt der Äthersäure geht ganz ohne jede Zersetzung vor sich und es war auch nicht beim Erhitzen bis zu 30° oberhalb des Schmelzpunktes eine Gasentwicklung wahrzunehmen. Der Nachweis von Carboxylgruppen durch Abspaltung der Kohlensäure beim direkten Erhitzen schien daher aussichtslos. Mit Rücksicht auf Beob-

achtungen, die im hiesigen Laboratorium bei einzelnen Carbonsäuren der homologen Phloroglucine gemacht wurden, konnte man daran denken, diese Abspaltung durch Einwirkung von konzentriertem Alkali zu bewirken. Es ist daher die Verseifung auch mit der vierfachen Menge Kali versucht worden, ohne daß irgend eine Änderung im Resultate wahrzunehmen gewesen wäre.

Die Äthersäure ließ sich, wie zu erwarten war, durch Diazomethan in den Ätherester überführen, und zwar entstand dieser in der labilen Form vom Schmelzpunkte 90 bis 95°; der Schmelzpunkt ließ sich aber durch Verreiben mit der stabilen Form auf 109 bis 111° bringen.

Wenn es auch sonst wünschenswert ist, Alkylderivate auf die ursprüngliche Substanz zurückzuführen, so war das in unserem Falle mit Rücksicht auf die eigentümlichen, unseres Wissens bis jetzt nahezu einzig dastehenden Verhältnisse bei der Methoxylbestimmung geradezu geboten. Die Rückverwandlung des oben beschriebenen Ätheresters und der Äthersäure in Ellagsäure ging anscheinend sehr gut, da nach der erschöpfenden Behandlung mit Jodwasserstoffsäure ein sehr schöner, fast farbloser, kristallinischer Körper zurückblieb, der am Platinblech nicht zum Schmelzen gebracht werden konnte. Die genaue Charakterisierung ist aber wegen der vollkommenen Unlöslichkeit der Ellagsäure ziemlich schwierig; wir bedienten uns zu diesem Zwecke des Acetylderivates derselben. Die Acetylellagsäure ist wiederholt dargestellt und analysiert worden, aber der Schmelzpunkt findet sich erst in den letzten Arbeiten von A. G. Perkin[1] nach vielen schwankenden Angaben mit 345 bis 348° fixiert.

Nach den von Fräulein v. Bronneck im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen ist dieser Schmelzpunkt eigentlich ein Zersetzungspunkt und als solcher von der Art des Erhitzens stark abhängig, daher nicht konstant.

Wir haben die bei dem Entmethylieren des Ätheresters und der Äthersäure wiedergewonnene Substanz gesammelt, am Filter mit schwefliger Säure gewaschen und acetyliert. Das so

---

[1] J. Chem. Soc. London, *87*, 1420.

erhaltene Acetylprodukt wurde vorerst mit Eisessig aufgekocht und dann nach dem Vorgange von Perkin aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert. Der Schmelzpunkt dieser so gewonnenen Substanz wurde immer so bestimmt, daß als Vergleichsobjekt das Acetylderivat einer Ellagsäure verwendet wurde, welche aus Gallussäureäthylester nach Ernst und Zwenger[1] dargestellt worden war. Über die Identität der synthetischen und natürlichen Ellagsäure kann kein Zweifel bestehen und wird im II. Kapitel darüber berichtet. Bei einem Versuche wurde der Schmelzpunkt unserer Substanz und der Vergleichssubstanz bei 335 bis 340° gefunden; ein zweiter Versuch, bei dem neben der Vergleichssubstanz eine Mischung unserer Substanz mit der synthetischen Acetylellagsäure angewendet wurde, ergab in beiden Fällen den Schmelzpunkt 340 bis 348°. Außerdem ließ sich nachweisen, daß 0·1377 *g* synthetisch hergestellter Acetylellagsäure, mit 15 cm^3 Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1·7) und 2 cm^3 Jodwasserstoffsäure (1·96) sechs Stunden am Zeisel'schen Apparat gekocht, keine Trübung der vorgelegten Silbernitratlösung verursacht haben.

Wir gelangen nun zur Betrachtung des

Ätheresters vom Schmelzpunkt 187 bis 189°.

Wie oben erwähnt, erhielten wir bei der Alkylierung der Methyloellagsäure mit Kali und Methyljodid neben dem bereits beschriebenen Ätherester in geringer Menge einen Körper, der in Alkohol schwerer löslich war als die Verbindung vom Schmelzpunkte 109 bis 111° und dessen Menge bei den verschiedenen Darstellungen nicht gleich blieb.

Die bei allen Darstellungen des Ätheresters vom Schmelzpunkte 109 bis 111° gewonnene Menge dieses Nebenproduktes betrug im ganzen gegen 2 *g*. Es lag daher fürs erste die Vermutung nahe, daß wir es mit einem Körper zu tun hätten, der sein Entstehen einer Verunreinigung der Ellagsäure verdankt; andrerseits war der Umstand dagegen geltend zu machen, daß bei der gleichen Aufarbeitung der synthetisch aus Gallussäure-

[1] Ann. chem. Pharm. *159*, 32.

äthylester hergestellten Ellagsäure dieses Produkt von Fräulein v. Bronneck immer, wenn auch in variablen Mengen erhalten wurde. Obwohl durch diese Beobachtung die Charakterisierung dieser Verbindung als Derivat der Ellagsäure sehr wahrscheinlich wurde, haben wir uns doch mit Erfolg bemüht, auch andere direkte Beweise für die Zugehörigkeit dieses Körpers zur genannten Säure zu gewinnen. Die Konstitution betreffend, konnte man an die Möglichkeit denken, daß hier ein weniger alkyliertes Produkt als der Ätherester vom Schmelzpunkte 109 bis 111° vorlag, also vielleicht ein Derivat, in dem bloß eine Laktonbindung aufgegangen wäre und mit Methyljodid reagiert hätte.

Die Analysen dieser Verbindung lieferten den Beweis, daß dies tatsächlich der Fall ist.

I. 0·2117 *g* Substanz bei 100° getrocket, gaben 0·4577 *g* Kohlensäure und 0·0916 *g* Wasser.

II. 0·1989 *g* Substanz bei 100° getrocket, gaben 0·4310 *g* Kohlensäure und 0·0862 *g* Wasser.

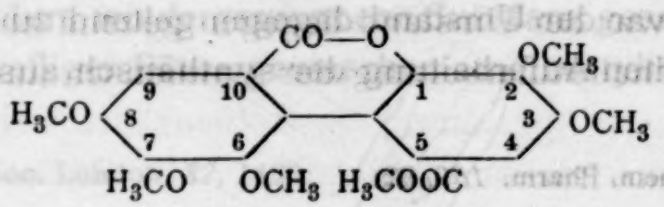
III. Die Methoxylbestimmung gab uns folgende Zahlen:

1. 0·1540 *g* Substanz mit 15 cm^3 HJ (spez. Gew. 1·7), 1 Stunde gekocht 0·4217 *g* Jodsilber entspr. 36·14% OCH_3.
2. Zusatz von 1 cm^3 HJ (1·96), 6 Stunden gekocht, 0·0672 *g* Jodsilber entspr. 5·74% OCH_3.
3. Ohne Zusatz, 4 Stunden gekocht, 0·0304 *g* Jodsilber entspr. 2·60% OCH_3.
4. Zusatz 1 cm^3 HJ (1·96), 3 Stunden gekocht, 0·0118 *g* Jodsilber entspr. 1·01% OCH_3.
5. Zusatz 1 cm^3 HJ (1·96), 5 Stunden gekocht, nicht bestimmbare Spuren Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_{13}H_2O_2(OCH_3)_5COOCH_3$
C	58·95	59·07	—	59·40
H	4·81	4·82	—	4·95
OCH_3	—	—	45·49	46·04

Dieser Ätherester besitzt daher die Struktur eines Laktons der Biphenyl-2, 3, 6, 7, 8-methoxy-5-carboxymethyl-1-hydroxy-10-säure



Äthersäure vom Schmelzpunkt 200 bis 203°.

Der im vorangehenden beschriebene Ätherester vom Schmelzpunkt 187 bis 189° ließ sich bei einstündigem Kochen mit der gleichen Gewichtsmenge Kali in alkoholischer Lösung zu einer Säure verseifen; das Reaktionsprodukt wurde in gleicher Weise aufgearbeitet wie die Äthersäure vom Schmelzpunkte 238 bis 240°. Die erhaltene Säure war weiß und kristallinisch. Die Verbindung wurde wiederholt mit Wasser gewaschen und dann in Äther, worin sie sehr schwer löslich war, aufgenommen. Der rohe Schmelzpunkt lag bei 200°, war aber durch das starke Aufschäumen, das dabei stattfand, nicht gut zu beobachten. Durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt, schmolz die Substanz bei 200 bis 203°, aber unter starkem Aufschäumen. Dieser Schmelzpunkt als Zersetzungspunkt ist von der Art des Erhitzens sehr abhängig und daher nicht konstant. Mit Rücksicht auf diesen Umstand und die Nähe des Schmelzpunktes des Ätheresters wurde zum Nachweis der Verseifung der Mischschmelzpunkt mit dem Ätherester 187 bis 189° versucht und bei 170 bis 178° gefunden.

Bei Vornahme der Methoxylbestimmung zeigte es sich jedoch, daß die gefundene Zahl um ein Bedeutendes von der für die Äthersäure $C_{13}H_2O_2(OCH_3)_5\,COOH$ berechneten differierte, trotzdem die Methode sich bis jetzt als gut erwiesen hatte. Da wir daher an ein Mißlingen der Bestimmung nach den früher erzielten guten Zahlen nicht glauben konnten, blieb nur noch die Erklärung möglich, daß bei der Verseifung auch die zweite bis dahin noch intakte Laktonbindung aufgespalten und beim Ansäuern nicht regeneriert worden war, so daß die Verbindung eine Oxysäure $C_{12}H_2(OCH_3)_5(OH)(COOH)_2$ darstellen müßte. Mit dieser Formel würde die gefundene Zahl ziemlich gut übereinstimmen.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

1. 0·1502 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, mit 15 *cm³* HJ 1 Stunde gekocht, 0·3422 *g* Jodsilber entspr. 30·05% OCH_3.
2. Zusatz 1 *cm³* konz. HJ (1·96), 8 Stunden gekocht, 0·0774 *g* Jodsilber entspr. 6·85% OCH_3.
3. Zusatz 2 *cm³* konz. HJ (1·96), $6^1/_2$ Stunden gekocht, 0·0052 *g* Jodsilber entspr. 0·46% OCH_3.

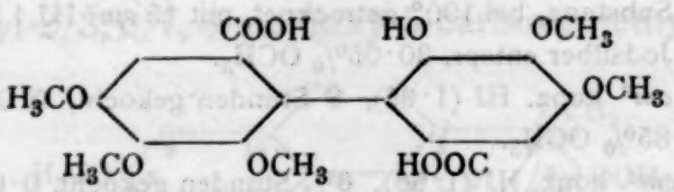
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_2O_2(OCH_3)_5COOH$	Berechnet für $C_{12}H_2(OCH_3)_5(OH)(COOH)_2$
OCH_3 ..	37·36	39·74	37·99

Die Entscheidung zwischen den beiden oben erwähnten Formeln würde sich neben der Methoxylbestimmung am besten durch eine Elementaranalyse treffen lassen. Dazu hat es uns aber leider an Material gemangelt, namentlich mit Rücksicht darauf, daß noch die Absicht vorlag, die Überführung dieser Säure, respektive ihres Ätheresters in den Ätherester vom Schmelzpunkte 109 bis 111° vorzunehmen, um so den Zusammenhang aller dieser Derivate der Ellagsäure direkt zu beweisen. Glücklicherweise bot sich uns eine Reaktion dar, mittels welcher beide Fragen mit einem außerordentlich geringen Aufwand an Material strikt und exakt beantwortet werden konnten. Sie besteht in der Behandlung mit Diazomethan. War beim Verseifen des Ätheresters vom Schmelzpunkte 187 bis 189° die noch bestehende Laktonbindung intakt geblieben, dann mußte bei der Behandlung mit Diazomethan dieser Ätherester wieder entstehen; war sie jedoch aufgerollt worden, mußte sich die entstandene Säure zum Ätherester vom Schmelzpunkte 109 bis 111° alkylieren lassen.

0·1 *g* der erhaltenen Säure wurde durch einen halben Tag mit überschüssigem Diazomethan stehen gelassen und das nach dem Abdestillieren erhaltene Produkt aus Alkohol umkristallisiert; sein Schmelzpunkt lag bei 90 bis 91°. Ein Mischschmelzpunkt mit dem reinen Ätherester 109 bis 111°, zu gleichen Teilen sehr gut verrieben, wurde bei 105 bis 107° gefunden.

Somit war der oben skizzierte Beweis in beiden Richtungen erbracht, so daß wir dieser Säure die Struktur einer Biphenyl-2, 3, 6, 7, 8-methoxy-1-hydroxy-5, 10-carbonsäure



zuschreiben müssen.

Der nach den Beobachtungen beim Schmelzen aussichtsreiche Versuch zur Abspaltung von Kohlensäure aus dieser Säure mußte aus Mangel an Material unterbleiben.

II. Über künstliche Darstellung der Ellagsäure

von

Marianne v. Bronneck.

Durch die Tatsache, daß neuerdings aus Gallussäure bei verschiedenen Operationen gelbe Farbstoffe erhalten wurden, welche sehr ähnlich sind und leicht verwechselt werden könnten, haben die älteren Beobachtungen über die künstliche Bildung von Ellagsäure an Beweiskraft verloren. Ganz besonders war es eine Angabe von Ernst und Zwenger,[1] welche bezweifelt werden konnte. Diese Autoren erhielten Ellagsäure bei Einwirkung von kohlensaurem Natrium auf den Gallussäureäthylester, während nach unseren heutigen Erfahrungen Gallussäure in Kalilauge gelöst und der Luft ausgesetzt, Galloflavin liefert. Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, habe ich die Reaktion noch einmal mit Berücksichtigung aller jetzt bekannten Tatsachen studiert, und zwar, wie schon jetzt hervorgehoben werden soll, mit dem Resultat, daß die Angaben von Ernst und Zwenger sich als vollkommen richtig erwiesen. Bei der Behandlung von Gallussäureäthylester mit Natriumcarbonat entsteht also tatsächlich Ellagsäure, aber die Ausbeute ließ trotz mehrfacher Modifikationen manches zu wünschen übrig. Weit besser hat sich in Bezug auf Quantität und Qualität der erhaltenen Ellagsäure eine zweite Reaktion bewährt, welche ebenfalls von Ernst und Zwenger angegeben wurde.[2] Sie beruht auf der Einwirkung von Ammoniak und Luft auf den Gallussäureäthylester und ist also, wie man sieht, das vollkommene Analogon unserer jetzigen Darstellung von Galloflavin, nur mit dem Unterschiede, daß statt Kali Ammoniak und statt der Gallussäure deren Äthylester angewendet

---

[1] Ann. f. Chemie u. Pharm., *159*, 32.

[2] Ann. f. Chemie u. Pharm., *159*, 34.

wird. Die Angabe von Ernst und Zwenger findet sich in der obzitierten Abhandlung und ist in den »Beilstein« nicht übergegangen.

Die beste Ausbeute — 50% des Esters — wurde auf folgende Art erzielt. Auf je 10 *g* des Esters werden 25 cm^3 konz. Ammoniak und 175 cm^3 Wasser angewendet; es tritt zuerst Lösung ein und es scheidet sich sehr bald (10 bis 15 Minuten) beim Einleiten von Luft ellagsaures Ammonium aus. Nach zweitägigem Durchleiten von Luft und Abfiltrieren des Niederschlages war es in der Regel nicht mehr möglich eine Ausscheidung hervorzurufen. Was nun den Identitätsnachweis betrifft, so ist derselbe durch das Acetylprodukt geführt worden. Der Schmelzpunkt desselben ist aber keineswegs gut zu beobachten und so erklären sich auch die schwankenden Angaben A. G. Perkin's. Der letzte von ihm angegebene Schmelzpunkt war 345 bis 348° und dürfte derselbe nach meinen Erfahrungen beim raschen Anheizen auch der richtige sein. Immerhin kann man denselben bei langsamem Anwärmen auch um 20° tiefer beobachten. Wir haben die Vorsicht angewendet, an demselben Thermometer als Vergleichsobjekt eine Acetylellagsäure aus Dividivi anzuwenden.

Viel exakter läßt sich mit Rücksicht auf die im Kapitel I sichergestellten Tatsachen die Identität mittels Methylierung und weiteren Studiums des Methyloderivates nachweisen. 30 *g* der mit Ammoniak hergestellten Ellagsäure wurden mit Diazomethan behandelt und in der oben beschriebenen Weise gereinigt. Es resultierte ein Produkt, welches bei der normalen Methoxylbestimmung 25·28% OCH_3 lieferte. 20 *g* dieser Substanz wurden dann weiter mit Kali und Jodmethyl behandelt, wobei die Bildung der beiden oben beschriebenen Ätherester beobachtet werden konnte. Die schwer lösliche Verbindung zeigte den Schmelzpunkt 188 bis 191° und der Mischschmelzpunkt mit der gleichen Substanz aus der natürlichen Ellagsäure wurde bei 188 bis 190° beobachtet. Ebenso leicht und in überwiegender Menge ist die Bildung des leichter löslichen Ätheresters konstatiert worden. Er wurde in der bei 92 bis 95° schmelzenden Form erhalten und der Schmelzpunkt

konnte durch Verreiben mit der anderen aus Dividiviellagsäure hergestellten Form auf 107 bis 109° gebracht werden.

Es ist also in Bezug auf die Identität jeder Zweifel ausgeschlossen.

Wie in einem vorläufigen Berichte bereits erwähnt, entsteht auch Ellagsäure bei der Einwirkung von Ammoniak und Luft auf Tannin. Es wurden angewendet auf 100 *g* Tannin 250 cm^3 konz. Ammoniak und 1750 cm^3 Wasser und die Bildung der Ellagsäure ging ziemlich glatt vor sich. Der Versuch wurde zweimal wiederholt und es konnten zirka 20% des angewandten Tannins an Ellagsäure gewonnen werden. Dieser Versuch ist in vieler Beziehung interessant, ganz besonders aber deshalb, weil dadurch das Vorkommen der Ellagsäure in der Natur viel klarer und verständlicher wird.

Inwieweit dieses Ergebnis der Quantität nach mit den Beobachtungen von Nierenstein[1] übereinstimmt, soll vorläufig unerörtert bleiben.

Um so interessanter ist nunmehr die Beobachtung, daß Gallussäure selbst bei der gleichen Behandlung gar keine Ellagsäure entstehen läßt.

Bei weiterem Verfolgen dieser Verhältnisse konnte ich konstatieren, daß die Natur der Alkylgruppe vollkommen irrelevant ist, indem Ellagsäure quantitativ und qualitativ ebensogut aus dem Gallussäuremethylester entsteht.

Der Gegensatz zwischen der Gallussäure und deren Estern in Bezug auf die Bildung von Ellagsäure könnte auf den Gedanken bringen, daß die sich ausscheidende Substanz noch ein Ester wäre, der erst bei Behandlung mit Salzsäure Ellagsäure liefern würde. So unwahrscheinlich diese Annahme aus vielen Gründen war, so wurde diese Frage doch durch einen direkten Versuch entschieden, und zwar in negativem Sinne. Die aus der Lösung beim Durchleiten von Luft sich ausscheidende Verbindung ist ohne jede weitere Verarbeitung methoxylfrei.

Es bleibt also vorläufig nur die Erklärung, daß durch die Anwesenheit der Carboxylgruppe die Oxydation derart modifi-

---

[1] Berl. Ber., *40*, 916 (1907).

ziert wird, daß es nicht zur Bildung von Diphenylderivaten kommt.

Dies scheint andrerseits nur in ammoniakalischer Lösung der Fall zu sein, da ja mit Persulfat in schwefelsaurer Lösung aus Gallussäure Ellagsäure und Flavellagsäure entstehen und in kalischer Lösung durch Oxydation mittels Sauerstoffs sich ein ähnlicher Körper, Galloflavin, bildet.

Über Resoflavin und sein Analogon aus Gallussäure.

IV. Mitteilung über Laktonfarbstoffe

von

J. Herzig und **R. Tscherne.**

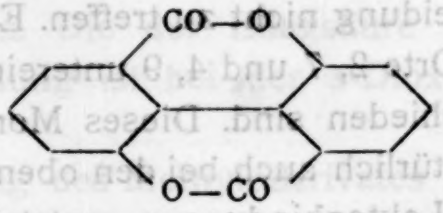
Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Februar 1908.)

Durch Behandlung des Trimethyloresoflavins mit Kali und Jodmethyl konnten wir[1] zwei anhydridartige Bindungen aufspalten und so von einem Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_3O_4(OCH_3)_3$ zur Substanz $C_{14}H_3O_2(OCH_3)_7$ gelangen. Wir haben gleichzeitig die bemerkenswerte Analogie betont, welche im Verhalten des Resoflavins und der Ellagsäure zu bestehen schien. Dieser Parallelismus kam nun allerdings vorerst nicht klar zum Vorschein, insofern als in der oben erwähnten Substanz $C_{14}H_3O_2(OCH_3)_7$ sich nur eine Gruppe mit Kali verseifen ließ, sodaß die Substanz nur als Monoätherester

$$C_{13}H_3O(OCH_3)_6COOCH_3$$

angesehen werden konnte. Bei analogem Verhalten mit der Ellagsäure, welche als Derivat des Biphenylbimethylolids zu



betrachten ist, müßte die Verbindung $C_{14}H_3O_2(OCH_3)_7$ aber einen Diätherester darstellen.

Diese Lücke ist nun in der Tat, wie aus dem experimentellen Teil zu ersehen sein wird, ausgefüllt worden, indem es Herrn Epstein gelungen ist, durch Verseifen mit stärkerer

[1] Anm. f. Chem. Pharm. *351*, 24; Festschrift Ad. Lieben, p. 150.

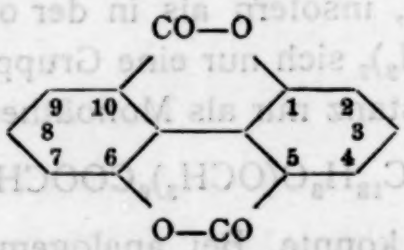
Lauge die Äthersäure $C_{12}H_3(OCH_3)_5(COOH)_2$ darzustellen und zu charakterisieren. Gleichzeitig hat er nachgewiesen, daß bei Anwendung verdünnter Kalilauge die von uns beschriebene[1] Säure $C_{13}H_3O(OCH_3)_6$ COOH erhalten wird. Wir kennen also jetzt, von dem Methyloresoflavin ausgehend, den Ätherester $C_{12}H_3(OCH_3)_5(COOCH_3)_2$ und dessen beide Verseifungsprodukte $C_{12}H_3(OCH_3)_5$ $COOCH_3$ COOH und $C_{12}H_3(OCH_3)_5(COOH)_2$. Das Resoflavin kann daher als Derivat des Biphenylbimethylolids angesehen werden, um so mehr als es Herrn Epstein auch gelungen ist, bei der Destillation mit Zinkstaub Fluoren nachzuweisen.

Das Resoflavin bildet sich demgemäß aus zwei Molekülen sym. Dioxybenzoesäure nach der Gleichung:

$$2\,C_7H_6O_4 + O_2 = C_{14}H_6O_7 + 3\,H_2O.$$

Es geht also Biphenyl- und Laktonbindung vor sich und außerdem tritt noch eine neue Hydroxylgruppe ein.

Was die Stellung betrifft, sind die aus der *s*-Dioxybenzoesäure herrührenden zwei Hydroxylgruppen eindeutig und sicher nur in 3 und 8 möglich. In Bezug auf den dritten, bei der



Oxydation mit Persulfat eingetretenen Hydroxylrest ist vorläufig eine Entscheidung nicht zu treffen. Es ist unmittelbar ersichtlich, daß die Orte 2, 7 und 4, 9 untereinander gleich, aber voneinander verschieden sind. Dieses Moment der Unsicherheit macht sich natürlich auch bei den oben erwähnten, durch Aufspaltung der Laktonbindungen entstehenden Derivaten, welche Biphenylverbindungen darstellen, geltend.

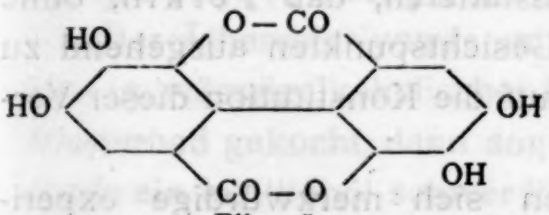
Das dem Resoflavin entsprechende Produkt aus Gallussäure hat Frl. v. Bronneck genauer studiert. Hier war noch eine Reihe von Schwierigkeiten zu überwinden, welche wir

[1] L. c.

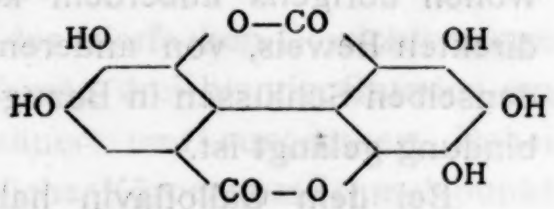
bereits in der früheren Publikation[1] namhaft gemacht haben. Es waren dies die nicht gute Übereinstimmung der theoretisch geforderten und analytisch gefundenen Zahlen für Methoxyl bei dem Methyloderivat $C_{14}HO_4(OCH_3)_5$ und dem durch Aufspaltung desselben mittels Kali und Jodmethyl entstehenden Ätherester $C_{14}HO_2(OCH_3)_9$. Es zeigte sich, daß man unter Bedachtnahme auf die bei der Ellagsäure gesammelten Erfahrungen zu ganz einwandfreien Werten bei der Analyse gelangen kann.

Etwas schwieriger gestaltet sich in diesem Falle die Verseifung des Ätheresters, doch ist es nach vielen Fehlversuchen schließlich gelungen, die Verbindung $C_{14}HO_2(OCH_3)_9$ durch Verseifung in die Säure $C_{12}H(OCH_3)_7(COOH)_2$ überzuführen, wodurch die erwähnte Verbindung als Diätherester $C_{12}H(OCH_3)_7(COOCH_3)_2$ charakterisiert ist.

Es ist also auch hier vollkommene Klarheit vorhanden, so daß wir diesen Farbstoff als ein in Bezug auf die Stellung eindeutig bestimmtes Hydroxylderivat der Ellagsäure ansehen können.



Ellagsäure



Wir haben also hier ein vollkommenes Analogon des Resoflavins vor uns. Auch hier tritt neben der Biphenyl- und Laktonbindung noch Substitution eines Wasserstoffs durch die Hydroxylgruppe ein. Die der Ellagsäure vollkommen entsprechende Verbindung ist bei der *s*-Dioxybenzoesäure bis jetzt nicht bekannt.

Die Überführung des Methyloderivates in den Ätherester ist bei diesem Farbstoff auch mit Kali und Dimethylsulfat bewerkstelligt worden. Es ist wohl so gut wie sicher, daß dies auch bei allen anderen bisher abgehandelten Körpern dieser Gruppe der Fall sein würde.

---

[1] L. c.

Zum Schluß einige Bemerkungen. Der Farbstoff, aus Gallussäure mit Persulfat hergestellt, ist uns von der Bad. Anilin- und Sodafabrik in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt worden, wofür wir hiemit unseren Dank aussprechen. Das Präparat war immer gleich gut, insofern wenigstens, als wir daraus immer die gleichen Derivate erhalten konnten. Herr A. G. Perkin, der dieses Thema ohne jede Rücksicht auf unsere Arbeiten und die Patente der B. A. S. F. bearbeitet, hat durch Einwirkung von Persulfat auf Gallussäure in einer Lösung von Schwefelsäure verschiedener Konzentration neben Ellagsäure einen zweiten Körper erhalten, den er Flavellagsäure nennt. Letzterer könnte vermöge seiner Provenienz, seiner Zusammensetzung und seiner Eigenschaften mit unserem Farbstoff identisch sein. Es liegt nur eine kleine Differenz beim Schmelzpunkt (um 300°) des Acetylproduktes vor. Da wir uns bis jetzt kein Acetylprodukt von Perkin zum Vergleiche verschaffen konnten, müssen wir uns auf die Bemerkung beschränken, daß die Identität beider Verbindungen wahrscheinlich ist. Wir wollen übrigens außerdem konstatieren, daß Perkin, ohne direkten Beweis, von anderen Gesichtspunkten ausgehend zu denselben Schlüssen in Bezug auf die Konstitution dieser Verbindung gelangt ist.

Bei dem Galloflavin haben sich merkwürdige experimentelle Schwierigkeiten ergeben, welche zum Teil schon überwunden sind. Darüber soll demnächst berichtet werden.

Diese Arbeit ist mit Hilfe einer Subvention der k. Akademie der Wissenschaften ausgeführt worden.

Experimenteller Teil.

I. Über Resoflavin

von

S. Epstein.

Herzig und Tscherne[1] haben im Methyloresoflavin $C_{14}H_3O_4(OCH_3)_3$ zwei anhydridartige Bindungen aufgespalten und dadurch einen Ätherester $C_{14}H_3O_2(OCH_3)_7$ erhalten; in diesem wurde aber nur eine Carboxymethylgruppe verseift und so die Äthersäure $C_{13}H_3O(OCH_3)_6(COOH)$ dargestellt. Mit Rücksicht auf die schon von den obgenannten Autoren betonte Analogie mit der Ellagsäure mußte man erwarten, daß beim Alkylieren mit Kali und Jodmethyl nicht nur eine, sondern zwei Carboxymethylgruppen entstehen. Bei der Wiederaufnahme des Studiums dieser Substanz konnte ich tatsächlich durch Verseifen mit stärkerer Kalilauge zu einer Äthersäure $C_{12}H_3(OCH_3)_5(COOH)_2$ gelangen.

Der Ätherester wurde mit der vierfachen Gewichtsmenge Kali in wässrigalkoholischer Lösung drei bis vier Stunden am Wasserbad gekocht, dann angesäuert und ausgeäthert. Dabei wurde ein in Alkohol schwer löslicher Körper vom Schmelzpunkt 242 bis 243° erhalten; er bildete nach oftmaligem Umkristallisieren aus Alkohol rein weiße, kreidige Nadeln vom Schmelzpunkt 247 bis 249°; das Schmelzen erfolgte stets unter Bräunung und Gasentwicklung. Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

I. 0·1961 *g* Substanz gaben 0·4189 *g* Kohlensäure und 0·0914 *g* Wasser.
II. 0·1345 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·4026 g Jodsilber.

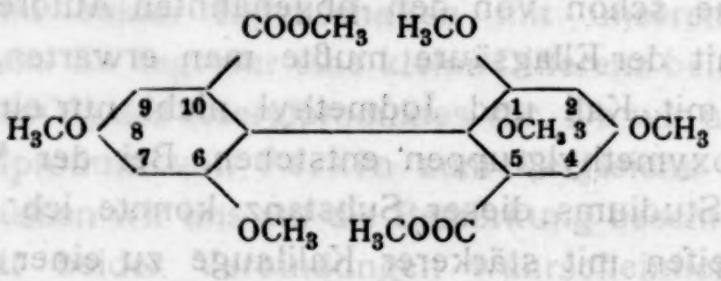
In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_3(OCH_3)_5(COOH)_2$
	I	II	
C	58·25	—	58·17
H	5·17	—	5·10
OCH_3	—	39·54	39·54

[1] L. c.

Die Säure 247 bis 249° wurde in wäßrigalkoholischer Lösung mit $^n/_{10}$ KOH unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator titriert; 0·2507 *g* Substanz verbrauchten 0·0725 *g* KOH; berechnet 0·0717 *g* KOH.

Die Substanz charakterisiert sich also als Biphenylpentamethoxydicarbonsäure und dementsprechend das Ausgangsprodukt als Biphenylpentamethoxydicarbonsäuredimethylester. Die Konformität im Verhalten mit der Ellagsäure erscheint vollkommen hergestellt. Es sei noch daran erinnert, daß auch die Ortsbestimmung eindeutig erledigt ist bis auf die Stellung einer Methoxylgruppe, welche entweder in 2 oder 4 sitzen kann.



Da die Dicarbonsäure unter Aufschäumen schmilzt, lag der Gedanke nahe, die Abspaltung von Kohlensäure nachzuweisen und so das Vorhandensein von Carboxylgruppen evident zu machen. Durch eine direkte Bestimmung konnte ich konstatieren, daß das sich entwickelnde Gas Kohlensäure ist; aber die Abspaltung geht sehr träge und, da die Temperatur eine relativ hohe ist (über 250°), unter starker Zersetzung und Schwärzung der Substanz vor sich. Die Quantität der abgespaltenen Kohlensäure entsprach nicht einmal einem Mol; allerdings war der Versuch nach vier Stunden in einem Stadium unterbrochen worden, wo noch eine deutliche Gasentwicklung beobachtet werden konnte.

Wie folgender Versuch zeigt, ist die eben beschriebene Säure durch die Einwirkung von Diazomethan in den Ätherester vom Schmelzpunkt 132 bis 134° zurückverwandelt worden.

Die Äthersäure 247 bis 249° wurde zwei Tage mit Diazomethan in ätherischer Lösung behandelt, dann das überschüssige Diazomethan abdestilliert, die ausgeschiedene Substanz abfiltriert und mit Alkohol nachgewaschen; sie zeigte

den Schmelzpunkt 132 bis 134°, der nach dem Umkristallisieren aus Alkohol auf 133 bis 135° stieg; ein Mischschmelzpunkt mit dem Ätherester (das verwendete Präparat schmolz bei 130 bis 132°) wurde bei 130 bis 133° beobachtet. Damit ist die Zurückverwandlung der Säure in den Ester bewiesen.

Mit Rücksicht auf die oben erwähnten Umstände hat es sich empfohlen, die Angaben von Herzig und Tscherne über die Verseifung des Ätheresters zu überprüfen. Diese Angaben erwiesen sich als vollkommen richtig. Vorsichtigerweise habe ich eine noch verdünntere Lauge in Anwendung gebracht. Die Säure $C_{13}H_3O(OCH_3)_6COOH$ wurde, wie aus dem folgenden Versuch ersichtlich, mit allen ihren beschriebenen Eigenschaften erhalten und ich möchte nur noch erwähnen, daß die Ausbeute qualitativ und quantitativ besser war.

Der Ätherester wurde mit 1·5 Mol Kalilauge (es wurde $^n/_{10}$ Kalilösung verwendet) in wäßrigalkoholischer Lösung am Wasserbad verseift, dann angesäuert, ausgeäthert und aus Alkohol umkristallisiert; es resultierte ein Körper mit dem Schmelzpunkt 196 bis 198°, der bei der Analyse folgende Werte lieferte:

0·1372 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·4738 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_3O(OCH_3)_6COOH$
OCH_3.....	45·62	45·81

Auch diese Säure wurde in wäßrigalkoholischer Lösung unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator mit $^n/_{10}$ KOH titriert; 0·1916 *g* Substanz verbrauchten 0·0274 *g* KOH; berechnet 0·0264 *g*.

Nachdem durch die oben beschriebene Verseifung im Resoflavin eine zweite Laktonbindung und damit der von Herzig und Tscherne vermutete Parallelismus mit der Ellagsäure nachgewiesen war, erschien es von Interesse festzustellen, ob sich das Resoflavin auch bei der Zinkstaubdestillation analog der Ellagsäure verhält; diese wurde von Barth und Goldschmiedt[1] der Behandlung mit glühendem Zinkstaub

[1] Berl. Ber., *11*, 846.

unterworfen und lieferte dabei Fluoren; das gleiche Ergebnis konnte ich beim Resoflavin konstatieren.

5 *g* Resoflavin wurden mit der fünfzehnfachen Menge Zinkstaub innig gemischt und im Wasserstoffstrom 1 bis $1^1/_2$ Stunden lang auf dunkle Rotglut erhitzt; dabei wurden 0·3 *g* eines gelben oder rötlichen Destillats erhalten, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol oder Essigäther den Schmelzpunkt 110 bis 112° zeigte, also vermutlich Fluoren war; ein Mischschmelzpunkt mit Fluoren vom Schmelzpunkt 109 bis 112° wurde bei 109 bis 111° beobachtet. Auf eine Analyse mußte wegen der geringen Mengen reiner Substanz verzichtet werden.

Die Herstellung von Methyloresoflavin gestaltet sich durch die Anwendung des Diazomethans ziemlich mühsam und kostspielig. Es ist daher begreiflich, daß man andere Methoden für die vollkommene Methylierung gesucht hat. Herzig und Tscherne[1] beschreiben einen Versuch mit negativem Resultat unter Anwendung von Kali- und Dimethylsulfat. Ich habe diesen Versuch wiederholt und variiert und habe ein noch schlechteres Resultat zu verzeichnen, indem das Reaktionsprodukt nur 9·87% OCH_3 aufwies (Herzig und Tscherne 14·37%). Die Verbindungen dieser Klasse lassen sich also vollkommen nur mit Diazomethan methylieren. Es tritt hier wieder der oft erwähnte Parallelismus zum Vorschein. Auch bei der Ellagsäure führte nur das Diazomethan zum Ziele und hat Goldschmiedt[2] eine Reihe negativer Resultate nach anderen Verfahrungsweisen publiziert.[3]

[1] L. c.

[2] Monatshefte für Chemie, *26*, 1139.

[3] Durch Anwendung eines großen Überschusses von Kali und Dimethylsulfat ist es mir unterdessen gelungen, das Resoflavin $C_{14}H_3O_4(OH)_3$ direkt in den Ätherester $C_{12}H_3(OCH_3)_5(COOCH_3)_2$ überzuführen.

II. Über das Oxydationsprodukt der Gallussäure mit Persulfat (Flavellagsäure)

von

Marianne v. Bronneck.

Diese Substanz wurde ganz in derselben Weise, wie in der vorstehenden Arbeit von Herzig und Polak über Ellagsäure angegeben ist, mit Diazomethan methyliert. Das Methyloderivat habe ich durch Auskochen mit Alkohol und nachheriges Umkristallisieren aus Eisessig gereinigt. Es zeigte unter vorherigem Weichwerden den Schmelzpunkt 245°. Eine gewöhnliche Methoxylbestimmung mit der bei 100° getrockneten Substanz nach Zeisel bestätigte die in der Arbeit Herzig und Tscherne[1] enthaltene Angabe, daß man auf diese Weise eine für die Formel $C_{14}HO_4(OCH_3)_5$ zu niedrige Methoxylzahl bekommt.

Dagegen konnten wir in der von Herzig und Polak in der obenerwähnten Arbeit angegebenen Weise vollkommen richtige Zahlen erhalten.

I. 1. 15 *cm*³ HJ (spez. Gew. 1·7) 1¾ Stunden gekocht; 0·1513 *g* Substanz gaben 0·4408 *g* AgJ, entsprechend 38·49% OCH_3.

2. 1 *cm*³ HJ (1·9) hinzugefügt, 4 Stunden gekocht; 0·0106 *g* AgJ, entsprechend 0·93% OCH_3.

3. Noch einige Stunden gekocht; keine Trübung selbst beim Verdünnen der Nitratlösung.

Die Substanz wurde noch einmal aus Eisessig umkristallisiert und dann wieder eine Methoxylbestimmung gemacht.

II. 1. 15 *cm*³ HJ (1·7) 3 Stunden gekocht; 0·1634 *g* Substanz gaben 0·4769 *g* AgJ, entsprechend 38·56% OCH_3.

2. 1 *cm*³ HJ (1·9) hinzugefügt, 2 Stunden gekocht; 0·0105 *g* AgJ, entsprechend 0·85% OCH_3.

3. Noch einige Stunden gekocht; keine Trübung selbst beim Verdünnen der Nitratlösung.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{14}HO_4(OCH_3)_5$
OCH_3	39·42	39·41	39·95

[1] L. c.

Nachdem so die Schwierigkeit bei der Analyse des Methyloderivates behoben worden war, konnte man vermuten, daß auch bei dem von Herzig und Tscherne beschriebenen Ätherester die Schwierigkeit in derselben Richtung gelegen sei und daß sie sich in gleicher Weise werde eliminieren lassen.

Wir stellten nun diesen Ätherester dar. Das Methyloderivat wurde mit Kali und Jodmethyl behandelt, und zwar so, daß 20 *g* Substanz mit 80 *g* KOH und 200 *g* CH_3J in äthylalkoholischer Lösung $1^1/_2$ Tage zum Sieden erhitzt wurden. Nachher destillierte ich den Alkohol ab und versetzte den Rückstand mit Wasser. Ein Teil ging in Lösung (I), der größere Teil blieb ungelöst (II). Von dem ungelöst Gebliebenen wurde nun durch Absaugen getrennt. Die wässerige Lösung (I) wurde mit Äther geschüttelt. Ich erhielt nach dem Abdunsten des Äthers Kristalle, daneben aber auch ein Öl. Der Rückstand (II) wurde zur Trennung von unveränderter Substanz in Alkohol gelöst, wobei diese ungelöst zurückblieb, während das Reaktionsprodukt in Lösung ging. Die alkoholische Lösung wurde durch Abdestillieren des Alkohols und Schütteln mit Äther in eine ätherische verwandelt, aus der sich wie bei I nach dem Abdunsten des Äthers Kristalle, daneben aber wieder eine beträchtliche Menge eines amorphen öligen Produktes ausschieden.

Auch Herzig und Tscherne hatten bei der Alkylierung immer neben Kristallen einen Sirup erhalten, welcher oft in so großer Menge auftrat, daß die Ausbeute an kristallinischem Produkt dadurch eine empfindliche Einbuße erlitt.

Wir vermuteten nun, daß diese nicht kristallisierende Masse aus nicht vollständig alkylierter Substanz bestand, und versuchten daher, sie weiter zu alkylieren, indem wir sie mit CH_3J und KOH behandelten. Der Versuch gelang und so war es möglich, nahezu das Ganze in Kristalle zu verwandeln.

Da die Darstellung des Körpers mittels Jodmethyl und Kali ziemlich kostspielig und langwierig ist, versuchte ich, mit Kali und Dimethylsulfat zu alkylieren und es gelang auch, auf diese Weise zu demselben Resultat zu kommen. Auf je 3 *g* des Methyloderivates wurden zwei Partien Kali zu

je 6 *g* und zwei Partien Dimethylsulfat zu je 14 *g* verwendet. Ich erhielt Kristalle und daneben wieder etwas Öl.

Das Produkt, mehrere Male aus Alkohol umkristallisiert, zeigte den konstanten Schmelzpunkt 83 bis 87° (Herzig und Tscherne 84 bis 87°).

Es wurden nun Methoxylbestimmungen in derselben Weise wie beim Methyloderivat vorgenommen.

I. 1. 15 *cm*³ HJ (1·7), 2¾ Stunden gekocht; 0·1560 *g* Substanz gaben 0·6822 *g* AgJ, entsprechend 57·7% OCH_3.

2. 1 *cm*³ HJ (1·9) hinzugefügt, 4 Stunden gekocht; keine Trübung selbst beim Verdünnen der Nitratlösung.

II. 1. 15 *cm*³ HJ (1·7), 3¼ Stunden gekocht; 0·1065 *g* Substanz gaben 0·4696 *g* AgJ, entsprechend 58·24% OCH_3.

2. 1 *cm*³ HJ (1·9) hinzugefügt, 4 Stunden gekocht; keine Trübung selbst beim Verdünnen der Nitratlösung.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{14}HO_2(OCH_3)_9$
OCH_3	57·7	58·24	58·12

Wie man sieht, stimmen nunmehr die Methoxylzahlen vollständig mit den für den Ätherester verlangten.

Außer der Hauptmenge (Schmelzpunkt 83 bis 87°) erhielten wir noch beim Umkristallisieren aus Alkohol als erste Ausscheidung in sehr geringer Menge einen schwer löslichen Körper, der einen sehr hohen Schmelzpunkt zeigte (bei 290° noch nicht geschmolzen). Er dürfte mutatis mutandis dem hochschmelzenden Ätherester der Ellagsäure[1] entsprechen, doch war nicht genug Substanz für eine Analyse vorhanden.

Herzig und Tscherne hatten, obwohl dies in der Arbeit nicht erwähnt ist, vergeblich versucht, den Ätherester zu verseifen. Sie hatten immer nur ein Öl erhalten können. Auch wir machten eine große Anzahl Versuche, um zur Äthersäure zu gelangen, aber trotz mannigfacher Variationen des Verfahrens erhielten wir immer wieder nur amorphe Produkte.

[1] Vorstehende Arbeit von J. Herzig und Julius Polak.

Es lag nun die Annahme nahe, daß hier die Schwierigkeit eine ganz analoge sei wie bei der Darstellung des Ätheresters. Wir vermuteten nämlich, daß das Öl von unvollständiger Verseifung wie dort von unvollkommener Alkylierung herrühre. Daher suchten wir diesem Übelstand abzuhelfen, indem wir uns bestrebten, erstens die Verseifung möglichst vollkommen zu gestalten und zweitens das Endprodukt von den Zwischenprodukten zu trennen. Zu diesem Zwecke verfuhren wir in folgender Weise: 3 *g* Ätherester wurden in 25 cm^3 Alkohol gelöst, dazu eine Lösung von 30 *g* Kali in 200 cm^3 Wasser gefügt und 7 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nachher wurde in der Kälte Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet, dann mit Äther geschüttelt. Eine geringe Menge einer schmierigen Substanz ging in den Äther. Die ausgeätherte Flüssigkeit wurde angesäuert, worauf sofort eine kristallinische Ausscheidung erfolgte, und dann nochmals mit Äther geschüttelt. Nach dem Abdunsten des Äthers resultierte ein Residuum, welches mit Alkohol angerührt kristallisierte und die gesuchte Äthersäure $C_{12}H(OCH_3)_7(COOH)_2$ darstellte, wie die späteren Analysen unzweifelhaft bewiesen.

Der neue Körper war in Benzol und verdünntem Alkohol leicht löslich, in Petroläther unlöslich. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, zeigte er unter starkem Aufschäumen den Schmelzpunkt 95 bis 100°. Auch durch weiteres Umkristallisieren und Trocknen im Vakuum bis zur Konstanz konnte die Schmelztemperatur nicht mehr erhöht werden. Dieser Schmelzpunkt lag dem des Ätheresters viel näher als erwartet wurde. Doch bewies die Kalilöslichkeit des Produktes und der Mischschmelzpunkt mit dem Ätherester (bei 65 bis 78°), daß Verseifung stattgefunden.

Es wurde nun eine Methoxylbestimmung vorgenommen.

A III. 1. 15 cm^3 HJ (1·7), 2 Stunden gekocht; 0·1559 *g* Substanz gaben 0·5398 *g* AgJ, entsprechend 45·74 % OCH_3.

2. 1 cm^3 HJ (1·9) hinzugefügt, $3^1/_2$ Stunden gekocht; keine Trübung selbst beim Verdünnen der Nitratlösung.

Diese Methoxylbestimmung stimmte nicht für die Formel $C_{12}H(OCH_3)_7(COOH)_2$, welche 48·00 % OCH_3 erfordert, dagegen

recht gut auf das Hydrat $C_{12}H(OCH_3)_7(COOH)_2 + H_2O$, für welches wir die Zahl 46·17% OCH_3 berechneten.

Für die Wahrscheinlichkeit der Annahme, daß ein Hydrat vorliegt, sprach auch eine eigentümliche Beobachtung im Verhalten des Schmelzpunktes. Dieser war nämlich einmal plötzlich von 95 auf 160° gestiegen, als wir die Substanz in Benzol lösten und durch Petroläther ausfällten.

Um mich von der Richtigkeit meiner Annahme zu überzeugen, machte ich zwei indirekte Wasserbestimmungen.

I. 0·2675 *g* vakuumtrockener Substanz nahmen bis zur Konstanz bei 100° getrocknet um 0·0101 *g* ab, entsprechend 3·79% H_2O.

II. 0·8812 *g* vakuumtrockener Substanz nahmen bis zur Konstanz bei 100° getrocknet um 0·0334 *g* ab, entsprechend 3·79% H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{12}H(OCH_3)_7(COOH)_2+H_2O$
H_2O	3·79	3·79	3·83

Den Schmelzpunkt der bei 100° zur Konstanz getrockneten Substanz beobachtete ich bei 163 bis 167° ohne jedes Aufschäumen. Das früher beobachtete Aufschäumen rührte jedenfalls nur vom Kristallwasser her.

Die Methoxylbestimmung der wasserfreien Äthersäure ergab:

B II. 1. 15 *cm³* HJ (1·7), 4 Stunden gekocht; 0·1441 *g* Substanz gaben 0·5229 *g* AgJ, entsprechend 47·94% OCH_3.

2. 1 *cm³* HJ (1·9) hinzugefügt, 3 Stunden gekocht; keine Trübung selbst beim Verdünnen der Nitratlösung.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Daten.

Für das Hydrat der Äthersäure:

A. I. 0·2137 *g* Substanz gaben 0·4193 *g* Kohlensäure und 0·1101 *g* Wasser.
A. II. 0·1893 *g* Substanz gaben 0·3737 *g* Kohlensäure und 0·0980 *g* Wasser.

Für die wasserfreie Äthersäure:

B I. 0·2080 *g* Substanz gaben 0·4251 *g* Kohlensäure und 0·1011 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

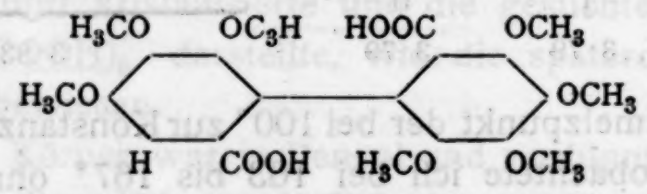
A. Des Hydrats der Äthersäure:

	Gefunden I	Gefunden II	Gefunden III	Berechnet für $C_{12}H(OCH_3)_7(COOH)_2+H_2O$
C	53·52	53·84	—	53·62
H	5·72	5·75	—	5·53
OCH_3	—	—	45·74	46·17

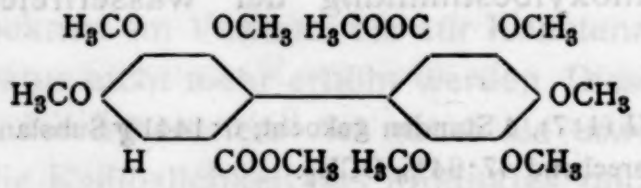
B. Der wasserfreien Äthersäure:

	Gefunden I	Gefunden II	Bechnet für $C_{12}H(OCH_3)_7(COOH)_2$
C	55·74	—	55·75
H	5·40	—	5·31
OCH_3	—	47·94	48·00

Außer durch diese Analysen wurde die Richtigkeit unserer Annahme, daß wir einen Körper von der Formel



vor uns hatten, noch durch die Überführung der Äthersäure in den Ätherester



mittels Diazomethans bestätigt.

0·6 *g* Äthersäure wurden mit Diazomethan methyliert. Das so erhaltene Produkt zeigte den Schmelzpunkt 84 bis 88° und den Mischschmelzpunkt 83 bis 87°.

Notiz über den Nachweis der Methoxyl- und der Methylimidgruppe

von

J. Herzig.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Februar 1908.)

Mit den folgenden Bemerkungen möchte ich Beobachtungen ins richtige Licht setzen, welche sich in der Literatur nur zerstreut und nicht genügend akzentuiert vorfinden, obwohl deren Nichtbeachtung zu unangenehmen Konsequenzen führen kann. Ich meine in erster Linie die zwar vereinzelt, aber doch immer häufiger vorkommenden Fälle von Alkyloverbindungen, welche sich nur schwierig mit kochender Jodwasserstoffsäure zersetzen lassen. Diese Eigenschaft hängt mit der Größe der substituierten Gruppe zusammen, so daß derlei Ausnahmen mehr bei Äthylo- als bei Methyloverbindungen beobachtet werden konnten. Da nun die natürlich vorkommenden Produkte fast nur die Methylgruppe enthalten und die künstliche Herstellung der Methyloderivate keine Schwierigkeiten bereitet, können wir uns der Einfachheit halber auf die Betrachtung der letzteren beschränken.

Die Methyloverbindungen betreffend waren die bisher beobachteten Ausnahmen viel geringer und außerdem lagen keine systematischen Versuche in Bezug auf die Relation zwischen der Zeit des Erhitzens und der Menge des abgespaltenen Jodmethyls vor. Aus der vorangehenden Publikation von Herzig und Jul. Polak möge ersehen werden, daß die von Goldschmiedt[1] bei der Tetramethyloellagsäure beobachtete

[1] Monatshefte für Chemie *26*, 1139.

schwierige Abspaltung von Jodmethyl nunmehr mehr Bedeutung gewonnen hat, da nachgewiesenermaßen bei einer Reihe von Verbindungen sich bei normaler Behandlung nach Zeisel eine Methoxylgruppe der Reaktion vollkommen entzieht. Es bedarf dann eines längeren Kochens (7 bis 14 Stunden), um auch diese eine Gruppe zu verseifen. Ich bemerke, daß von mir im Vereine mit Herrn R. Kohn in der letzten Zeit noch zwei Verbindungen erhalten wurden, welche selbst nach dreistündigem Kochen nicht viel mehr als die Hälfte der geforderten Menge Jodmethyls abspalten. Es sind dies das Pentabrompentamethylo- und das Tetrabrompentamethylophloroglucid. Bei diesen Verbindungen kommt es außerdem nicht zu der so charakteristischen Trübung der vorgelegten Silberlösung, sondern es scheidet sich die Doppelverbindung langsam in Form weißer Nadeln aus.

Der von Goldschmiedt bei der Tetramethyloellagsäure eingeschlagene Weg — Wiederholung des Versuches mit verstärkter Jodwasserstoffsäure und frischer Silberlösung so lange, bis beim Verdünnen mit Wasser keine Trübung mehr auftritt — muß infolge dieser Ausnahmsfälle zur allgemeinen Regel werden. Zeisel[1] hat übrigens diese Art des Vorgehens bei der Glyzerinbestimmung, allerdings von einem anderen Gesichtspunkte aus, selbst vorgeschlagen.

Wir kommen nun zur Bestimmung der Methylimidgruppe nach Herzig-Meyer. Hiebei waren durch Busch[2] einzelne Verbindungen bekannt geworden, welche, mit Jodwasserstoff gekocht, Jodmethyl abspalten, obwohl kein OCH_3 vorhanden ist.[3] Goldschmiedt[4] hat dann das Verhalten der am Stickstoff alkylierten Substanzen gegen kochende Jodwasserstoffsäure systematisch untersucht. Die Äthylderivate haben sich auch hier stabiler erwiesen, so daß wir uns auf die Methylderivate beschränken können. In Bezug auf die letzteren ver-

---

[1] Zeitschrift für analyt. Chemie, *42*, 560.

[2] Berl. Ber. *35*, 1563 (1902).

[3] Eine hieher gehörende Beobachtung war übrigens von Zeisel [Monatshefte für Chemie *9*, 878 (1888)] noch vor der Publikation der Methode Herzig-Meyer gemacht worden.

[4] Monatshefte für Chemie, *24*, 707 (1903). *27*, 849 (1906).

weise ich auf die Diskussion von Goldschmiedt, möchte aber betonen, daß die von ihm statuierten Fälle, welche nicht vorhandenes Methoxyl vortäuschen könnten, durch die neuerlichen Beobachtungen bei den Ellagsäure- und Phloroglucidderivaten an Bedeutung gewonnen haben, da bis dahin Methyloverbindungen, welche bei zweistündigem Kochen nicht mehr als 45% der geforderten Methylmenge abgespalten hätten meines Wissens nicht bekannt waren. Bedenkt man nun aber, daß Methyldiphenylamin (24 der Tabelle von Goldschmiedt) in zwei Stunden mit kochender Jodwasserstoffsäure 45·7% des geforderten CH_3 anzeigt, während in derselben Zeit die eine Gruppe in den Methyloellagsäurederivaten gar kein OCH_3 indiziert und die methylierten Bromphloroglucide nur die Hälfte des vorhandenen OCH_3 liefern, so wird man in zweifelhaften Fällen in Bezug auf die Unterscheidung von OCH_3 und NCH zur Vorsicht gemahnt.

Wir werden daher in Zukunft bei stickstoffhaltigen Verbindungen nur dann sicher auf die Anwesenheit von $—OCH_3$-Gruppen im Gegensatz zu $=NCH_3$-Resten schließen können, wenn bei normalem Verlauf der Reaktion nach Zeisel sehr bald nach dem Beginn des Siedens Trübung der Silberlösung eintritt, die Lösung sich in kurzer Zeit klärt und außerdem innerhalb dieses Intervalles fast die ganze theoretisch geforderte Menge des Jodmethyls abgespalten wird.

Zur Theorie des Verseifungsprozesses

(IV. Mitteilung)

von

R. Fanto und M. J. Stritar.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Hochschule für Bodenkultur.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Februar 1908.)

Wir haben in unserer letzten Mitteilung das Auftreten von Zwischenprodukten bei der Umesterung[1] im homogenen System gezeigt und versuchten nun, diese Zwischenprodukte zu isolieren oder wenigstens in einem Anteil anzureichern. Zu diesem Zwecke faßten wir natürlich nur jene Fette ins Auge, die infolge ihrer Zusammensetzung wenig oder gar nicht der Oxydation oder sonstigen störenden Veränderungen unterliegen; vorher mußte natürlich ihr Verhalten bei der Umesterung studiert werden.

Demgemäß haben wir zunächst käuflichen Preßtalg der Umesterung unterzogen.

Er zeigte einen stark ranzigen Geruch und besaß nach dem Umschmelzen und Filtrieren eine Säurezahl[2] von 1·8 *mg* OH' und eine Verseifungszahl von 59·8 *mg* OH' pro Gramm; seine Esterzahl folgt hieraus zu 58·0.

9·981 *g* Talg wurden mit alkoholischer Kalilauge verseift und die gesammelten Glyzerinwässer auf 100 cm^3 gebracht; 5 cm^3 lieferten 0·1383 *g*

---

[1] Oder, wie Haller (Comptes rendus, *143*, 657; Chem. Zentralbl., 1907, I, 151) es nennt: Alkoholyse; beide Bezeichnungen decken sich zwar nicht vollkommen, sind aber im vorliegenden Falle gleich zutreffend.

[2] Vergl. III. Mitteilung, Monatshefte für Chemie, *28*, p. 388 (1907).

Jodsilber,[1] entsprechend einem Glyzeringehalte von 10·9% und einer daraus berechneten Esterzahl von 60·2. Die Differenz 60·2—58·0 = 2·2 ist auf Vorhandensein von freiem Glyzerin nicht zurückzuführen, denn der mit Hartparaffin zusammengeschmolzene Talg gab bei fünfmaligem Auswaschen mit heißem Wasser an dieses keine Spur Glyzerin ab; sie beruht möglicherweise auf der Gegenwart von Mono- oder Diacinen.

10 *g* dieses Talges bei 60° geschmolzen, gaben mit 10 *cm*³ $^n/_2$ alkoholischer Lauge[2] von Zimmertemperatur geschüttelt nach einer halben Minute ein homogenes System; nach 5 Minuten war die alkalische Reaktion verschwunden. Ähnlich verlief ein mit 5 *cm*³ Lauge angestellter Versuch. Der bei höherer Temperatur stark beschleunigte Reaktionsverlauf befriedigte nicht, da er das rechtzeitige Unterbrechen durch Säurezusatz, das wir damals noch für nötig hielten, bedeutend erschwert. Wir lösten daher das Fett in Benzol und arbeiteten zunächst wieder bei Zimmertemperatur.

10 *g* Talg, in 10 *cm*³ Benzol gelöst und mit 5 *cm*³ $^n/_1$ Lauge geschüttelt, klärten sich nach 15 Sekunden, dann trat eine schwache Trübung auf, die nach Zusatz von Benzol verschwand.

Es wurden nun zwei quantitative Versuche angestellt mit je 10 *cm*³, rund $8^2/_3$ *g* Talg, 10 *cm*³ Benzol und 5 *cm*³ Lauge = 84·2 *mg* OH', etwa 14% der zur vollständigen Verseifung nötigen Menge, außerdem ein Vorversuch, der, bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion sich selbst überlassen, 85% abgespaltenes Glyzerin ergab. Versuch 1 wurde nach einer, Versuch 2 nach 5 Minuten durch Zusatz titrierter Essigsäure unterbrochen und genau so wie in unserer III. Mitteilung zu lesen, weiter behandelt.

Versuch 1	Versuch 2
g = 44·8	*g* = 29·9
a = 16·5	*a* = 28·1
s = 2·6	*s* = 4·6
63·9	62·6
e = 58·0	*e* = 58·0
Δ = 5·9	**Δ = 4·6**

[1] Kürzer und hoffentlich nicht weniger verständlich: 9·981 *g* Talg lieferten 20 × 0·1383 *g* AgJ, welcher Schreibweise wir uns künftig bedienen werden. Analog bedeutet z. B. 10 × 0·1463 *g* AgJ, daß auf 50 *cm*³ aufgefüllt und hievon der zehnte Teil, wiederum 5 *cm*³, in den Jodidapparat gebracht wurde.

[2] Wenn nichts anderes bemerkt, wird darunter stets eine aus 95prozentigem Weingeist bereitete Kalilauge verstanden.

Hier ist wiederum

$$a = \text{gefundene Alkoholmenge} \times \frac{\text{Verbindungsgewicht des Hydroxyls}}{\text{Verbindungsgewicht des Alkohols}}$$

das Hydroxyläquivalent des Alkohols,

$$g = \text{gefundenes Glyzerin} \times \frac{\text{Verbindungsgewicht des Hydroxyls} \times 3}{\text{Verbindungsgewicht des Glyzerins}}$$

das Hydroxyläquivalent des Glyzerins, während s den Hydroxylverbrauch zur Verseifung bedeutet, sämtliche Zahlen in Milligramm für 1 g Fett.

Die im ursprünglichen Talg vorhandene Differenz 2·2 zeigt also eine nicht unwesentliche Erhöhung, welche uns gleichwohl nicht ausreichende Beweiskraft zu besitzen schien. Wir stellten daher weitere Versuche mit selbst ausgeschmolzenem, reinem Rinderfett (Säurezahl 0·4, Verseifungszahl 60·8, daraus Esterzahl 60·4; Glyzeringehalt 10·92%, entsprechend einer Esterzahl 60·5) an. Nachdem Versuche, das Esterglyzeridgemisch von der Seifenlösung zu trennen, die Zweckmäßigkeit des hiebei ermittelten, gleich zu beschreibenden Verfahrens dargetan hatten, verzichteten wir auf den Säurezusatz und fügten dafür nur die Hälfte der früher angewendeten Kalilauge zu, deren vollständiger Verbrauch jedesmal abgewartet wurde. Zur Erleichterung der Klärung diente ein Zusatz von Äther; die Versuchstemperatur schwankte zwischen 35° und 37° C.

Nach dem Verschwinden der alkalischen Reaktion (Indikator: Phenolphtaleïn) wurde, analog der Methode von Hönig und Spitz,[1] soviel Alkohol, daß dessen Gesamtmenge das $1^1/_2$fache von der des angewandten Fettes betrug, und eine dieser Gesamtmenge gleiche Quantität Wasser zugegeben, worauf stets glatte Scheidung eintrat. Die benzolische Fettlösung wurde viermal mit heißem Wasser gewaschen, filtriert und der nach dem Verjagen des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand wie früher getrocknet. Im Falle direkten Reaktionsverlaufes mußte seine Esterzahl e (gleich der Verseifungszahl v vermindert um die Säurezahl s) mit der Summe der Hydroxyl-

[1] Zeitschrift für analyt. Chemie, *31*, 477.

äquivalente des darin enthaltenen Glyzerins und Alkohols übereinstimmen:

$$e = g + a,$$

sämtliche Zahlen Milligramme OH′ für 1 *g* partiell umgeestertes Fett.

Da die Übereinstimmung des Glyzeringehaltes mit der aus der Verseifungszahl abgeleiteten Esterzahl für Triacine und deren Gemische charakteristisch, die obige von Fanto vorgeschlagene Berechnungsweise aber in die Praxis noch nicht eingedrungen ist, erscheint die Aufnahme nachfolgender Tabelle gerechtfertigt, die einerseits einen Überblick über die bei Fetten vorkommenden Esterzahlen in ihrem Zusammenhange mit dem Glyzeringehalte zu bieten geeignet ist, andrerseits die Berechnung von *g* aus dem Prozentgehalt an Glyzerin erleichtert. Sie ist wie eine Logarithmentafel eingerichtet und enthält in der ersten Zeile die zur Interpolation der Hundertelprozente bestimmten Proportionalteile als Einheiten der zweiten Dezimale. So findet man z. B. für 10·25% Glyzerin

$$g = 56{\cdot}53 + 0{\cdot}01 \times 27{\cdot}7 = 56{\cdot}81.$$

Während uns früher die Verseifung mit Glyzerinkali aus reinstem Kristallglyzerin gute Resultate geliefert hatte, stießen wir dieses Mal auf Schwierigkeiten. Bei der Verseifung von alkohol- und esterfreiem Talg mit aus sogenanntem chemisch reinen Glyzerin bereitetem Glyzerinkali zeigte das letzte Destillat den charakteristischen Geruch ungesättigter Aldehyde, rötete fuchsinschweflige Säure und lieferte im Jodidapparate reichliche Mengen Jodsilber. Daraufhin haben wir nach mehreren Versuchen das folgende Verfahren endgültig angenommen.

5 *cm*³ Fett, gegen 4·3 *g*, im Meßgläschen abgewogen, werden in einem wenigstens 250 *cm*³ fassenden Rundkolben aus Jenaer Geräteglas mit angeschliffenem, an der Biegung mit einem Tubus versehenen Kühler verseift, der sowohl das Erhitzen unter Rückfluß als auch die Destillation ermöglicht; man verwendet 110% der Theorie an reinem Kaliumhydroxyd in Lösung 1 : 11, wovon für die angegebene Menge 12·5 *cm*³ bei einer Verseifungszahl von 60 ausreichend sind. Das Ende des Kühlrohres ist zur Vermeidung von Alkoholverlust durch ein mit etwas Wasser gefülltes Proberohr abgesperrt.

Tabelle.

P. P. →		5·5	11·1	16·6	22·2	27·7	33·2	38·8	44·3	49·9
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
9	49·88	50·43	50·99	51·54	52·10	52·65	53·21	53·76	54·31	54·87
10	55·42	55·98	56·53	57·09	57·64	58·19	58·75	59·30	59·86	60·41
11	60·96	61·52	62·07	62·63	63·18	63·74	64·29	64·85	65·40	65·95
12	66·51	67·06	67·62	68·17	68·72	69·28	69·83	70·39	70·94	71·50

Nach 2 bis 6 Stunden ist die Verseifung zu Ende, was man daran erkennt, daß der klare, durchsichtige Seifenleim bei beginnendem Erstarren sich nicht mehr trübt. Man läßt dann abkühlen, bringt den auf 80 cm^3 ergänzten Inhalt des Proberohres durch den Tubus in den Kolben, säuert mit Essigsäure an und destilliert 45 cm^3 in ein vorgelegtes Meßkölbchen ab, welches man bis zur Marke (50 cm^3) auffüllt. Der im Destillierkolben verbleibende Rückstand dient zur Bestimmung des Glyzerins.

Versuch 3.

10 g Fett, in 10 cm^3 Benzol und 10 cm^3 Äther gelöst, mischten sich klar mit 5 cm^3 $n/_2$ Lauge.

Esterzahl: 3·718 g verbrauchten zur Neutralisation 0·3 cm^3 Lauge zu 1·81 mg = 0·54 mg OH'; daraus $s = 0·1$; 0·851 g verbrauchten zur Verseifung Lauge entsprechend 25·18—19·22 = 5·96 cm^3 zu 8·48 mg = 50·5 mg OH'; daraus $v = 59·3$ und $e = 59·2$.

Glyzerin: 3·033 g lieferten 5×0·1401 g Jodsilber, entsprechend 0·2747 g Glyzerin; daraus $g = 50·2$.

Alkohol: 3·033 g lieferten 10×0·0583 g Jodsilber, entsprechend 0·1143 g Alkohol; daraus $a = 13·9$.

Versuch 4

wurde infolge der bei Versuch 3 vergleichsweise geringfügigen Umesterung mit mehr Kali ausgeführt.

20 g Fett, 20 cm^3 Benzol, 20 cm^3 Äther und 10 cm^3 $3n/_4$ Lauge gaben eine anfangs schwach getrübte Mischung.

Esterzahl: 1·039 g verbrauchten zur Verseifung Lauge entsprechend 25·12—18·06 = 7·06 cm^3 zu 8·48 mg = 59·9 mg OH'; daraus $v = 57·6$ und, da $s < 0·1$ war, $e = 57·6$.

Glyzerin: 4·295 g lieferten 10×0·0724 g Jodsilber, entsprechend 0·284 g Glyzerin; daraus $g = 36·6$.

Alkohol: 4·295 g lieferten 10×0·1662 g Jodsilber, entsprechend 0·3258 g Alkohol; daraus $a = 28·0$.

Zu den beiden nun folgenden Versuchen verwendeten wir Tripalmitin von C. A. F. Kahlbaum (Berlin) vom Schmelzpunkte 66 bis 66·5° C. Bei der geringen Löslichkeit des Tripalmitins in Äther unterblieb der Zusatz desselben.

Konstanten des Tripalmitins.

Esterzahl: 5·005 g verbrauchten zur Neutralisation 0·7 cm^3 Lauge zu 1·81 mg = 1·3 mg OH'; daraus $s = 0·3$; 1·0015 g verbrauchten zur Verseifung Lauge entsprechend 24·22—16·73 = 7·49 cm^3 zu 8·48 mg = 63·5 mg OH'; daraus $v = 63·4$ und $e = 63·1$; berechnet für Tripalmitin 63·3.

Glyzerin: 5·005 g lieferten 10×0·1452 g Jodsilber, entsprechend 0·5694 g oder 11·37% Glyzerin; daraus $g = 63·0$, $\Delta = g - e = 63·0 - 63·1 = -0·1$; berechnet für Tripalmitin 11·4% Glyzerin; $g = 63·3$; $\Delta = 0$.

Versuch 5.

10 *g* Tripalmitin, in 10 cm^3 Benzol gelöst, gaben mit 5 cm^3 $3n/_4$ Lauge aus $97^1/_2$prozentigem Alkohol bei 37° sofort klare Mischung; nach einer halben Stunde war die alkalische Reaktion verschwunden.

Esterzahl nicht bestimmt. Verseifungszahl: 0·9995 *g* verbrauchten zur Verseifung Lauge entsprechend 7·5 cm^3 zu 8·48 *mg* = 63·6 *mg* OH'; daraus $v = 63 \cdot 5$.

Glyzerin: 4·322 *g* lieferten $10 \times 0 \cdot 0485$ *g* Jodsilber, entsprechend 0·1902 *g* Glyzerin; daraus $g = 24 \cdot 4$.

Alkohol: 4·322 *g* lieferten $10 \times 0 \cdot 2470$ *g* Jodsilber, entsprechend 0·4842 *g* Alkohol; daraus $a = 41 \cdot 4$.

Versuch 6.

Da in Versuch 5 die Säurezahl mangels genügender Substanzmenge nicht bestimmt worden war und die abnorm hohe Verseifungszahl auf eine nicht geringe Säurezahl oder einen Analysenfehler schließen ließ, sollte eine Wiederholung des Versuches die Lücke ausfüllen. Um der klaren Mischbarkeit völlig sicher zu sein, haben wir diesmal die Lauge durch Auffüllen von vorrätiger, starker Lauge (16·5 cm^3) auf 100 cm^3 mit absolutem Alkohol bereitet; um die Umesterung nicht zu weit fortschreiten zu lassen, wurde die Konzentration etwas niedriger gehalten, annähernd halbnormal, an den übrigen Versuchsbedingungen aber nichts geändert.

Esterzahl: 0·946 *g* verbrauchten zur Verseifung Lauge entsprechend $25 \cdot 1 - 18 \cdot 3 = 6 \cdot 8$ cm^3 zu 8·48 *mg* = 57·6 *mg* OH'; daraus $v = 61 \cdot 0$ und, da $s < 0 \cdot 1$ war, $e = 61 \cdot 0$.

Glyzerin: 4·373 *g* lieferten $10 \times 0 \cdot 0554$ *g* Jodsilber, entsprechend 0·2172 *g* Glyzerin; daraus $g = 27 \cdot 7$.

Alkohol: 4·373 *g* lieferten $10 \times 0 \cdot 2443$ *g* Jodsilber, entsprechend 0·4789 *g* Alkohol; daraus $a = 40 \cdot 5$.

Diese Versuche, unter Verhältnissen angestellt, die von den in der dritten Mitteilung zum Teil nicht unwesentlich abweichen, weisen sämtlich eine beträchtliche positive Differenz

$$\Delta = g + a - e$$

auf, die anders als durch das Vorhandensein entsprechender Zwischenprodukte, d. i. von Mono- oder Diacin, nicht erklärt werden kann; als Maß für den Gehalt des Gemisches an solchen ist das Verhältnis der freien Hydroxylgruppen zum gesamten Glyzerinhydroxyl, $\frac{3\Delta}{g}$, zu betrachten, das für reines Triacin = 0, für Diacin = 1, für Monacin = 2 beträgt.

Zusammenstellung.

	Material							
	Rüböl[1,2]		Preßtalg[2]		Rinderfett		Tripalmitin	
	Versuch Nr.							
	I	II	1	2	3	4	5	6
g	23·0	25·0	44·8	29·9	50·2	36·6	24·4	27·7
a	33·8	30·6	16·5	28·1	13·9	28·0	41·4	40·5
s[3]	3·8	4·3	2·6	4·6	—	—	—	—
	60·6	59·9	63·9	62·6	64·1	64·6	65·8	68·2
e	51·7	51·7	58·0	58·0	59·2	57·6	—	61·0
Δ	8·9	8·2	5·9	4·6	4·9	7·0	—	7·2
$\frac{3\Delta}{g}$	1·16	0·98	0·40	0·35	0·29	0·57	—	0·78

[1] Aus der III. Mitteilung herübergenommen.
[2] Zahlen bezogen auf 1 *g* ursprüngliches Fett.
[3] Siehe p. 301.

So konnten wir, in Kenntnis der Bedingungen, deren Einhaltung uns eine günstige Ausbeute an glyzerinreichen Zwischenprodukten versprach, die Isolierung derselben in Angriff nehmen; als Ausgangsmaterial war Tripalmitin in Aussicht genommen; um aber nicht vielleicht nutzlos solches zu verschwenden, ließen wir Vorversuche mit Preßtalg und Rinderfett vorangehen, um die zweckmäßigste Arbeitsweise zu ermitteln.

Versuch A.

100 *g* Preßtalg, in 150 *cm*³ Benzol gelöst, wurden mit 50 *cm*³ $^n/_2$ Lauge geschüttelt; die Mischung wurde nach 40 Sekunden klar, trübte sich aber bald wieder und schied einen weißen, kristallinischen Niederschlag ab. Nach etwa $1^1/_2$ Stunden war die alkalische Reaktion verschwunden, worauf der Niederschlag durch Erwärmen gelöst, Alkohol und Wasser zugesetzt (auf 50 Teile Lösung 20 Teile Alkohol und 25 Teile Wasser) und die abgeschiedene Benzolschicht mit heißem Wasser dreimal gewaschen wurde.

Aus der so gewonnenen benzolischen Lösung schied sich beim ruhigen Stehen eine ziemlich reichliche Menge einer schwach gelblich gefärbten Kristallmasse ab, die sowohl durch Erwärmen als durch Zusatz von Benzol in Lösung gebracht werden konnte, doch zogen wir es vor, das feste Produkt von der Benzollösung zu trennen. Seine Reinigung bewerkstelligten wir durch Auflösen in möglichst wenig Benzol von Zimmertemperatur und Ausfällen dieser Lösung mit niedrig siedendem Petroläther (Siedepunkt unter 50° C.). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus warmem Benzol, Aufstreichen auf Tonplatten und Trocknen über Öl im Vakuumexsikkator zeigte das Produkt einen unscharfen Schmelzpunkt von ungefähr 64°, der durch weiteres Umkristallisieren nicht beeinflußt wurde.

2·328 *g* lieferten 5×0·1623 *g* AgJ, entsprechend einem Glyzeringehalte von 13·7%.

Die vom festen Produkte durch Absaugen befreite Benzollösung gab auch nach dem Einengen mit Petroläther keine Fällung; ebenso verhielten sich versuchsweise hergestellte Lösungen von ursprünglichem sowie von gänzlich umgeestertem Preßtalg.

Versuch B.

100 *g* Rinderfett, in 150 *cm*³ Benzol gelöst und mit 50 *cm*³ $^n/_2$ Lauge geschüttelt, klärten sich nach 8 Minuten. Die von der Seife getrennte, gewaschene und klar filtrierte Fettlösung schied beim Stehen über Nacht (Temperatur über 20°) schöne Nädelchen in geringer Menge aus; sie wurden zusammen mit dem nach 24stündigem Stehen im Eisschranke gebildeten kristallinischen Niederschlage unter Eiskühlung abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Auf Ton getrocknet, zeigte die Substanz einen zwischen 58 und 65° liegenden Schmelzpunkt, der sich auch nach längerem Trocknen im Vakuum nicht änderte. Ihr Gewicht betrug an 5 *g*.

Säurezahl: 1·01 *g* verbrauchten zur Neutralisation 0·07 *cm³* Lauge zu 1·81 *mg* OH'; daraus $s = 0·13$.

Esterzahl: 1·01 *g* verbrauchten zur Verseifung Lauge entsprechend $25·25 - 18·20 = 7·05$ *cm³* zu 8·48 *mg* OH'; daraus $v = 59·2$ und $e = 59·1$.

Glyzerin: 1·010 *g* lieferten 0·3436 *g* Jodsilber, entsprechend einem Glyzeringehalte von 13·3%; daraus $g = 73·9$ und $\Delta = g - e = 14·8$; $\frac{3\Delta}{g} = 0·6$. — Tristearin enthält 10·3, Tripalmitin 11·4% Glyzerin.

Schmelzpunkt der Fettsäuren 55 bis 56°. Stearinsäure schmilzt bei 69·2°, Palmitinsäure bei 62·6°.

Durch Konzentrieren und neuerliches Ausfrierenlassen der benzolischen Lösung erhielten wir eine zweite, etwas geringere kristallisierte Ausscheidung, die aber, in gleicher Weise wie das erste Produkt gereinigt, bereits bei 55° zu schmelzen begann und deshalb nicht weiter untersucht wurde. Die Lösung hinterließ nach dem Abdunsten einen sehr reichlichen Rückstand, in dem die Äthylester so stark angereichert waren, daß er durch wiederholte Behandlung mit warmem, 95prozentigen Weingeist zur Gänze in Lösung gebracht werden konnte.

Es war sonach gelungen, durch Ausfrieren und Ausfällen der benzolischen Lösungen mit Petroläther die gebildeten Zwischenprodukte vom Äthylester und einem Teile des unveränderten Triacins zu trennen; dieser Weg hat uns auch bei Tripalmitin zum Ziele geführt.

Versuch C.

50 *g* Tripalmitin, in 50 *cm³* Benzol gelöst, wurden bei 37 bis 40° mit 25 *cm³* nahe absolut-alkoholischer Lauge von halbnormaler Konzentration vermischt; die von der Seife befreite Benzollösung wurde zur Abscheidung der fein verteilten Wassertröpfchen abgekühlt, zur Lösung des abgeschiedenen Kristallbreies wieder erwärmt, vom Wasser abgegossen und über Nacht bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen; die nun erfolgte Abscheidung wurde abgesaugt und mit Petroläther auf der Nutsche gewaschen; ihre Menge betrug nach dem Trockensaugen 15 *g*. Die Benzolmutterlauge gab auch nach dem Einengen mit Petroläther keine Fällung und wurde daher nicht weiter untersucht. Die feste Substanz wurde in Benzol von Zimmertemperatur gelöst und die Lösung mit Petroläther gefällt. Wir erhielten so etwa 10 *g* trockenes, schwach gelblich gefärbtes Produkt (1), dessen Schmelzpunkt bei 64 bis 68° lag; von der Mutterlauge wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand wieder in Benzol gelöst und die Lösung mit Petroläther gefällt, wodurch wir 4 *g* einer rein weißen, kristallisierten Substanz vom Schmelzpunkte 61 bis 62° gewannen (2). (1) wurde nun fünfmal mit je 100 *cm³* Petroläther bei 30° ausgezogen und lieferte 5 *g* Rückstand (I) vom Schmelzpunkte 65 bis 69°, der sich auch nach wiederholtem Umkristallisieren aus Benzol nicht merklich hob. Aus der Petrolätherlösung wurde das Lösungsmittel verjagt und der rein weiße, zwischen 62 und 63° schmelzende Rückstand (4 *g*) mit (2) vereinigt.

Die ursprünglich vorhandenen 15 *g* noch schwach feuchte Ausscheidung war somit in einen höher (I) und einen niedriger (II) schmelzenden Anteil zerlegt worden.

Anteil I.

Esterzahl: 1·0813 *g* verbrauchten zur Verseifung Lauge entsprechend 24·20—17·02 = 7·18 *cm*³ zu 8·48 *mg* OH'; daraus (weil $s = 0$) $e = 56·3$.

Glyzerin: 0·9996 *g* lieferten 5 × 0·1031 *g* Jodsilber, entsprechend 20·2% Glyzerin; daraus $g = 112·1$.

Schmelzpunkt der Fettsäure: 62·5°.

Anteil II.

Esterzahl: 1·003 *g* verbrauchten zur Verseifung Lauge entsprechend 24·35—16·95 = 7·40 *cm*³ zu 8·48 *mg* OH'; daraus (weil $s = 0$) $e = 62·6$.

Glyzerin: 1·005 *g* lieferten 5 × 0·0658 *g* Jodsilber, entsprechend 12·8% Glyzerin; daraus $g = 71·1$.

Stellt man die gefundenen mit den für die verschiedenen Palmitine berechneten Zahlen zusammen,

	Prozent Glyzerin	*g*	*e*	Δ	$\frac{3\Delta}{g}$
Berechnet für Tripalmitin	11·4	63·2	63·2	0·0	0·0
Gefunden Tripalmitin Kahlb...	11·4	63·0	63·1	— 0·1	0·0
» Anteil II.....	**12·8**	**71·1**	**62·6**	+ **8·5**	**0·36**
» » I.....	**20·2**	**112·1**	**56·3**	+ **55·8**	**1·49**
Berechnet für Dipalmitin.....	16·2	89·8	59·8	+ 30·0	1·00
» » Monopalmitin....	27·9	154·5	51·5	+103·0	2·00

so ergibt sich auf den ersten Blick, daß I wegen seines den des Dipalmitins bedeutend übersteigenden Glyzeringehaltes jedenfalls nicht wenig Monopalmitin, daneben Di- oder Tripalmitin oder auch ein Gemenge beider enthält.

Die in den 5 *g* des Produktes I enthaltenen freien Hydroxylgruppen berechnen sich zu 5 × 55·8 = 279 *mg*, die in den 8 *g* Produkt II enthaltenen zu 8 × 8·5 = 68 *mg*; die Summe beider beträgt 347 *mg*, ist also erheblich größer als die zugesetzte Menge Hydroxylion, rund 25 × 8·5 = 210 *mg*, kann daher durch Verseifung allein bei weitem nicht erklärt werden.[1]

[1] Siehe unsere III. Mitteilung, p. 395.

Weiters ergibt sich Δ, bezogen auf 1 *g* angewandtes Tripalmitin, analog der bei den Versuchen I, II, 1 und 2 durchgeführten Berechnungsweise, zu $347 : 50 = 7 \cdot 0$; da ferner durch die zugesetzten 210 *mg* OH′ höchstens $210 : 63 \cdot 2 = 3 \cdot 3$ *g* Fett verseift werden, die Umesterung aber eine geringe Gewichtsvermehrung bewirkt, ergibt sich die Menge des Esterglyceridgemisches zu mindestens $50 - 3 \cdot 3$, rund 47 *g*, daraus Δ, auf 1 *g* desselben bezogen, zu $347 : 47 = 7 \cdot 4$, stimmt also mit der bei Versuch 6 direkt bestimmten Differenz $\Delta = 7 \cdot 1$ vollkommen befriedigend überein.

Es ist ferner ausgeschlossen, daß diese Zwischenprodukte schon von vornherein dem Tripalmitin beigemengt waren und unsere Arbeitsweise nur ihre Anreicherung in einem Teile zur Folge hatte. Von I erhielten wir $5\,g = 10\%$, von II $8\,g = 16\%$ des angewandten Tripalmitins; rechnen wir 74% Tripalmitin dazu, so bekommen wir ein Gemisch, das einen Glyzeringehalt von $12 \cdot 5\%$ und eine entsprechende Differenz zwischen *g* und *e* aufweisen müßte; da aber einerseits die Glyzerinbestimmung nach dem Jodidverfahren bei Abwesenheit irgend welcher störender Stoffe einen Fehler von höchstens 1% der vorhandenen Menge zuläßt,[1] die beobachtete Differenz aber

$$12 \cdot 5 - 11 \cdot 4 = 1 \cdot 1,$$

d. i. rund 10% der gefundenen Menge beträgt, andrerseits *g*—*e* sehr klein und außerdem negativ ist, erscheint die Bildung der isolierten glyzerinreichen Produkte während des Umesterungsprozesses sichergestellt.

Wir können mit ziemlicher Sicherheit annehmen, daß sowohl I als II von Äthylester frei waren, da sich eine irgend merkliche Beimengung dieses bei $24 \cdot 2°$ schmelzenden Stoffes mit dem gefundenen hohen, durch Umkristallisieren nicht mehr zu verbessernden Schmelzpunkte beider Produkte nicht wohl vereinbaren läßt. Übrigens würden unsere Resultate unter Berücksichtigung eines eventuellen Estergehaltes nur noch günstiger sich darstellen.

---

[1] Trotz der, beiläufig bemerkt, völlig beweislosen abfälligen Beurteilung durch Lewkowitsch (The Analyst, *28*, 104; Chem. Techn. d. Öle, Fette etc. I, 315).

Von einer weiteren Trennung der Zwischenprodukte haben wir, als unwesentlich und zur Aufklärung des Reaktionsverlaufes nichts beitragend, um so eher Abstand genommen, als die betreffenden Mono- und Diacine keineswegs unbekannt sind.

Wir erachten hiemit den experimentellen Beweis für den stufenförmigen Verlauf der Umesterung als einwandfrei erbracht und kehren zum Ausgangspunkte unserer Untersuchungen, zum Verseifungsprozesse, zurück.

Als Gegner der von uns vertretenen Anschauung, daß die Verseifung im heterogenen System praktisch direkt verlaufe, ist, von Geitel abgesehen, dessen einschlägigen Arbeiten durch die mangelnde Berücksichtigung der damals nicht bekannten Umesterung ihre Beweiskraft eingebüßt haben, nur Lewkowitsch aufgetreten. Die von Kremann[1] geäußerten Bedenken theoretischer Natur haben auch wir gehegt; der eine von uns hat sie auch vor ihm geäußert[2] und damals darauf hingewiesen, welch ausschlaggebende Bedeutung in diesem Falle dem Umstande der Homogenität oder Inhomogenität des Systems zukomme. Der praktisch direkte Verlauf der Verseifung im inhomogenen System wurde damals durch eine Reihe von Versuchen bewiesen, von denen kein einziger für das Vorhandensein von Zwischenprodukten sprach. Daß dieser Vorgang theoretisch stufenweise, im homogenen System auch praktisch stufenweise verlaufe, ist wohl wahrscheinlich, aber auch von Kremann[3] nur für Triacetin, keineswegs aber für Fette bewiesen worden. Über die bezüglichen Arbeiten von Lewkowitsch dürfen wir wohl auch diesmal mit Stillschweigen hinweggehen; ihre zahlreichen Mängel haben Balbiano[4] und neuerdings auch Marcusson[5] in so treffender Weise hervorgehoben, daß uns nichts mehr zu tun übrig bleibt.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *26*, 783 (1905); *27*, 607 (1906).

[2] Ebenda, *25*, 919 (1904).

[3] Daß die Hydrolyse von Triacetin unter dem katalytischen Einflusse von Wasserstoffion stufenweise verläuft, hat bereits Geitel (Journ. f. prakt. Chemie, *55*, 429) bewiesen.

[4] Gaz. chim., *32* (1), 265 (1902); Berichte der Deutschen chem. Ges., *36*, 1571 (1903); *37*, 155 (1904).

[5] Berichte der Deutschen chem. Ges., *39*, 3466 (1906); *40*, 2905 (1907).

Wenn die in der ersten Mitteilung geäußerte Mutmaßung über den Einfluß der Inhomogenität des Systems auf den Reaktionsverlauf dem wahren Sachverhalt entspricht, so muß sich der kurzerhand als Umesterung bezeichnete Reaktionenkomplex im heterogenen System als praktisch direkt verlaufend charakterisieren.

Als Material für die diesbezüglichen quantitativen Versuche diente uns reines Olivenöl.

I. Homogenes System.

Versuch 7.

10 *g* Öl, 20 cm^3 Benzol und 10 cm^3 rund $^n/_4$ Lauge, 39·8 *mg* OH' enthaltend, klärten sich nach $3^1/_2$ Minuten; nach einer Stunde war die alkalische Reaktion verschwunden; der erste Teil des Prozesses hatte sich demnach im heterogenen, der zweite — zeitlich größere — im homogenen System vollzogen, ähnlich wie Kremann's[1] Verseifung von Amylacetat mit wässeriger Kalilauge.

Die weitere Aufarbeitung dieses sowie der folgenden Versuche geschah in der gewohnten Weise.

Esterzahl: 1·0 *g* verbrauchte zur Neutralisation 0·05 cm^3 $^n/_{10}$ Lauge, daraus $s = 0·1$; 0·9943 *g* verbrauchten zur Verseifung Lauge entsprechend $24·25 - 17·55 = 6·7$ cm^3 zu 8·48 *mg* = 56·8 *mg* OH; daraus $v = 57·1$ und $e = 57·0$.

Glyzerin: 4·381 *g* lieferten $10 \times 0·0858$ *g* Jodsilber, entsprechend 0·3364 *g* Glyzerin; daraus $g = 42·6$.

Alkohol: 4·381 *g* lieferten $10 \times 0·1190$ *g* Jodsilber, entsprechend 0·2333 *g* Alkohol; daraus $a = 19·7$.

Versuch 8.

10 *g* Öl, 20 cm^3 Benzol und 10 cm^3 rund $^n/_4$ absolut-alkoholische Kalilauge, 48·3 *mg* OH' enthaltend, klärten sich sofort und verloren die alkalische Reaktion nach $1^1/_2$ Stunden.

Esterzahl: 0·9456 *g* verbrauchten zur Neutralisation 0·0, zur Verseifung Lauge entsprechend $63·0 - 47·4 = 15·6$ cm^3 zu 3·374 *mg* OH'; daraus $v = e = 55·7$.

Glyzerin: 4·325 *g* lieferten $10 \times 0·0571$ *g* Jodsilber, entsprechend 0·2239 *g* Glyzerin; daraus $g = 28·7$.

Alkohol: 4·325 *g* lieferten $10 \times 0·2041$ *g* Jodsilber, entsprechend 0·4001 *g* Alkohol; daraus $a = 34·2$.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *26*, 317 (1906).

II. Heterogenes System.

Versuch 9.

10 *g* Öl und 10 *cm³* rund $^n/_4$ Kalilauge aus 90prozentigem Alkohol, 48·3 *mg* OH' enthaltend, verloren die alkalische Reaktion nach sechsstündigem Schütteln.

Esterzahl: 1·081 *g* verbrauchten zur Neutralisation 0·0; 0·9874 *g* verbrauchten zur Verseifung Lauge entsprechend 60·68—44·52 = 16·16 *cm³* zu 3·37 *mg* = 54·5 *mg* OH'; daraus $v = e = 55·2$.

Glyzerin: 4·382 *g* lieferten 10 × 0·0723 *g* Jodsilber, entsprechend 0·2835 *g* Glyzerin; daraus $g = 36·0$.

Alkohol: 4·382 *g* lieferten 10 × 0·1262 *g* Jodsilber, entsprechend 0·2474 *g* Alkohol; daraus $a = 20·9$.

Versuch 10.

10 *g* Öl und 10 *cm³* rund $^n/_4$ Kalilauge aus 95prozentigem Alkohol, 39·8 *mg* OH' enthaltend, verloren die alkalische Reaktion nach dreistündigem Schütteln.

Esterzahl: 1·258 *g* verbrauchten zur Neutralisation 0·1 *cm³* $^n/_{10}$ Lauge; daraus $s = 0·1$; 0·9834 *g* verbrauchten zur Verseifung Lauge entsprechend 25·1—18·6 = 6·5 *cm³* zu 8·48 *mg* = 55·1 *mg* OH'; daraus $v = 56·1$ und $e = 56·0$.

Glyzerin: 4·315 *g* lieferten 10 × 0·0569 *g* Jodsilber, entsprechend 0·2231 *g* Glyzerin; daraus $g = 28·7$.

Alkohol: 4·315 *g* lieferten 10 × 0·1770 *g* Jodsilber, entsprechend 0·3470 *g* Alkohol; daraus $a = 29·7$.

Zusammenstellung.

Material	Olivenöl			
System	homogen		heterogen	
Versuch Nr...	7	8	9	10
g	42·6	28·7	36·0	28·7
a	19·7	34·2	20·9	29·7
	62·3	62·9	56·9	58·4
e	57·0	55·7	55·2	56·0
Δ	5·3	7·2	1·7	2·4

Eine merkliche Differenz ist also auch im heterogenen System vorhanden, wenn sie auch weit kleiner ist als im homogenen. Dieses auf den ersten Blick einigermaßen überraschende Ergebnis findet jedoch eine befriedigende Erklärung in der Tatsache, daß ein rein[1] inhomogenes System hier nur so lange besteht, als noch keine irgend größeren Mengen von Ester gebildet worden sind, weil diese die gegenseitige Mischbarkeit begünstigen. Ist dies jedoch in beträchtlichem Umfange geschehen, so enthält zum mindesten die Alkoholphase sämtliche Bestandteile, so daß sich auch hier ein Teil der Reaktion im homogenen System vollzieht. Übrigens ist es sehr wahrscheinlich, daß die unter diesen Umständen sich einstellende Diffusionsgeschwindigkeit einen relativ ansehnlichen Wert erreicht.

Um einen Einblick in diese Verhältnisse zu gewinnen, haben wir 10 *g* Äthylester aus Olivenöl, 20 *g* Olivenöl und 500 cm^3 95prozentigen Alkohol längere Zeit miteinander geschüttelt und bei 24° im Scheidetrichter getrennt. Die ungefähr 24·5 *g* wiegende, klare Ölschicht wurde dreimal mit je 50 cm^3 Wasser ausgeschüttelt, die durch Stehen und Filtrieren geklärte Lösung destilliert und das Destillat auf 100 cm^3 gebracht; 5 cm^3 desselben lieferten 0·3800 *g* Jodsilber, woraus sich der Gehalt der Ölphase an Alkohol zu 6·08% ergibt.

Die an 498 cm^3 betragende Alkoholschicht wurde durch Destillation vom größten Teile des Alkohols befreit; der Rückstand wog 10·7 *g* und enthielt 7·5 *g* Esterglyzeridgemisch (aus der Differenz bestimmt); er wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift und lieferte 20 × 0·0341 *g* Jodsilber, entsprechend 0·2674 *g* Glyzerin. Nimmt man den Glyzeringehalt des Olivenöls zu rund 10% an, so enthielt besagtes Gemisch 2·6 *g*, rund ein Drittel seines Gewichtes, Öl.

Hiebei blieb allerdings der Umstand unberücksichtigt, daß das Vorhandensein von Seife in der Alkoholphase die Löslichkeit des Fettes noch erhöht.

Bei Vergleichung der Resultate von Versuch 7 und 10 ergibt sich, daß Verringerung der Alkoholkonzentration durch Zusatz von Benzol die Esterbildung ungünstig beeinflußt, während ein Vergleich zwischen den Versuchen 7 und 8 einerseits, 9 und 10 andrerseits die hemmende Wirkung des Wassers erkennen läßt.

---

[1] Dadurch gekennzeichnet, daß jeder Bestandteil nur in einer Phase vorkommt, die Reaktion also in der Trennfläche (idealer Grenzfall) oder in sehr dünnen Grenzschichten verläuft.

Es läge nun der Gedanke nahe, durch Verringerung der Alkohol- und Erhöhung der Alkalikonzentration die Verseifung gegenüber der Umesterung zu begünstigen, eine durch Umesterung allein nicht zu erklärende Differenz würde dann den stufenweise erfolgenden Verlauf der Verseifung beweisen. Leider besitzen wir aber kein Mittel, um die gesamte Menge des gebildeten Esters zu bestimmen, die jedenfalls größer als die schließlich vorhandene, durch *a* gemessene, aber kleiner, höchstens gleich der Summe von *a* und dem verbrauchten Hydroxylion *s* sein wird. Nun ist aber die durch Verseifung im günstigsten Falle erreichbare Differenz, wie in der III. Mitteilung gezeigt wurde, höchstens gleich *s*; die durch Umesterung erreichbare analog höchstens gleich *a*, die totale Differenz daher höchstens gleich $a+s$. Auf diesem Wege ist also das Problem nicht zu lösen.

Einem Analogieschlusse aber vom Verlaufe der Umesterung auf den der (bis nun nicht verwirklichten) Verseifung von Fetten im homogenen System möchten wir das Wort nicht reden; er würde ebensowenig als vollgültiger Beweis für stufenweise erfolgenden Verlauf der Fettverseifung anzusehen sein wie Kremann's mit Triacetin (und Glycoldiacetat) erhaltene Resultate. Nicht minder bedenklich wäre es ja, vom Verhalten der Fette gegen Alkohol ohne weiteres auf das gegen Kaliumhydroxyd zu schließen, wie vom Verhalten eines niedrigen Gliedes der homologen Reihe auf das ihrer weitaus höheren.

Allerdings wird dieser stufenweise Verlauf durch die Übereinstimmung beider Schlüsse recht wahrscheinlich gemacht.

Die Ergebnisse unserer nunmehr abgeschlossenen Untersuchungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die Verseifung von Fetten durch wässerige Kalilauge (inhomogenes System) erfolgt praktisch direkt.

2. Die Umwandlung von Fetten in die Äthylester unter dem Einfluß von alkoholischem Kali (Umesterung, Alkoholyse) erfolgt im homogenen System durchaus stufenweise.

3. Die Umesterung verläuft auch im anscheinend heterogenen System praktisch stufenweise, doch bedeutend weniger ausgeprägt als im homogenen; ein rein inhomogenes System, aus den bei der Umesterung in Betracht kommenden Bestandteilen zusammengesetzt, ist wegen der durch die Ester vermittelten teilweisen Mischbarkeit der Bestandteile nicht zu erzielen.

4. Mit steigendem Wassergehalt der verwendeten alkoholischen Lauge sinkt die Umesterung und nähert sich das System mehr und mehr dem rein inhomogenen, der Reaktionsverlauf dem direkten.

Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen Tirols

(I. Mitteilung)

von

Max Bamberger.

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Dezember 1907.)

Die Anregung zu vorstehender Arbeit verdanke ich einer Publikation C. Engler's,[1] in welcher derselbe einen sehr bequemen Apparat zur Bestimmung der Radioaktivität von Mineralquellen, den er Fontaktoskop[2] nennt und der sich besonders gut als Reiseapparat benützen läßt, beschreibt.

Es wurde der größte Wert darauf gelegt, die Bestimmung der Radioaktivität unmittelbar an der Quelle oder in möglichster Nähe derselben vorzunehmen, was auch in den meisten Fällen möglich war. Die in der nachfolgenden Tabelle verzeichneten Zahlen geben den für einen Liter direkt beobachteten oder, falls geringere Wassermengen genommen wurden, den auf einen Liter umgerechneten Potentialabfall in Volt pro einer Stunde abzüglich des Normalverlustes. Für die noch im Versuchswasser enthaltene Emanation wurde die Korrektur berücksichtigt. Bei einigen stark radioaktiven Quellen wurde auch die induzierte Aktivität in Abzug gebracht. Die Stärke der Radioaktivität ist nach dem Vorschlage von Mache[3] in elektrostatischen Einheiten angegeben.

Die folgenden Tabellen enthalten die Resultate, die bei Untersuchung der Wässer der Quellen ermittelt wurden.

---

[1] Sitzungsberichte des Naturwissenschaftlichen Vereines in Karlsruhe, Bd. 19. — Cöthener Chemikerzeitung, *31* (1907), 811. — Zeitschrift für Anorganische Chemie, *53* (1907), 1.

[2] Das von C. Engler und H. Sieveking konstruierte Fontaktoskop wurde von der Firma Günther & Tegetmeyer in Braunschweig bezogen und betrug die Kapazität der Elektroskope Nr. 2211 und 2220 13·4, beziehungsweise 13·9.

[3] Monatshefte für Chemie, *26* (1905), 356.

Örtlichkeit		Datum der Bestimmung	Nähere Angabe des Ortes der Entnahme des Wassers und Bezeichnung der Quelle	Temperatur in Celsiusgraden	Potentialabfall in Volt minus Normalverlust pro Liter und Stunde	Macheinheiten $i \times 10^3$
		1907				
Bad Steinhof [1]	Pitztal	25. VIII.	Badequelle	8·7	148	1·8
» »	»	26. VIII.	»	8·7	207	2·5
» »	»	30. VIII.	»	8·7	171	2·1
» »	»	5. IX.	»	8·7	167	2·1
» »	»	6. IX.	»	8·7	169	2·1
» »	»	7. IX.	»	8·7	166	2·1
» »	»	25. VIII.	Wasser aus dem zirka 100 Schritte von der Quelle entfernten Bassin	11·2	86	1·6
» »	»	26. VIII.	Wasser aus dem zirka 100 Schritte von der Quelle entfernten Bassin	11·2	78	1·0
» »	»	6. IX.	Wasser aus dem zirka 100 Schritte von der Quelle entfernten Bassin	11·2	77	1·0
» »	»	6. IX.	Auslaufbrunnen	11·2	60	0·7

Langenau bei Steinhof	»	7. IX.	Trinkquelle (gefaßt)	9·4	136	1·7
Langenau-Trenk bei Steinhof	»	8. IX.	Obere Trinkquelle.....	7·5	207	2·6
	»	8. IX.	»Kupferwasser« aus den Mösern.....	17·5	53	0·7
	»	8. IX.	Untere Quelle	9·4	271	3·3

[1] H. v. Gilm untersuchte die Schwefelquelle des Bades Steinhof. Die nötigen Arbeiten an der Quelle wurden 1856 von H. Hlasiwetz ausgeführt.

Die Analyse ergab nachstehende Zahlen:

1000 Gewichtsteile des Wassers lieferten:

Natron	0·0020 Gewichtsteile	Kohlensäure (ganz gebunden).....	0·0615 Gewichtsteile
Magnesia	0·0147 »	Kohlensäure (frei)	0·1098 »
Kalk	0·0558 »	Kieselsäure.....	0·0038 »
Eisenoxydul	0·0128 »	Schwefelwasserstoff	0·0066 »
Chlor.....	0·0023 »	Ammoniak	0·0092 »
Schwefelsäure	0·0117 »	Organische Substanz	0·0796 »

(Zeitschrift des Ferdinandeums für Tirol und Vorarlberg, III. Folge, 6. Heft, 1857, p. 170.)
Auch Nehring in Braunschweig analysierte das Wasser der oben genannten Quelle.

Örtlichkeit		Datum der Bestimmung	Nähere Angabe des Ortes der Entnahme des Wassers und Bezeichnung der Quelle	Temperatur in Celsiusgraden	Potentialabfall in Volt minus Normalverlust pro Liter und Stunde	Macheinheiten $i \times 10^3$
Mittelberg	Pitztal	1907 28. VIII.	Wasser, am Gletschertor des Mittelbergferners gesammelt	1·2	60	0·74
St. Leonhardt [1]	»	29. VIII.	Wasser der Pitz	7·5	2·8	0·03
Steinhof [2]	»	26. VIII.	» » »	—	0·0	0·0
Bad Ladis	Oberinntal	31. VIII.	I. Schwefelquelle [3]	8·7	157	1·9
» »	»	1. IX.	» »	8·7	91	1·1
» »	»	31. VIII.	II. Schwefelquelle	10·0	84	1·4
» »	»	30. VIII.	Auslaufbrunnen vor der Kuranstalt	—	45	0·6
Bad Obladis	»	31. VIII.	Schwefelquelle	7·1	192	2·4
» »	»	1. IX.	» [4]	7·1	218	2·7

»	»	1. IX.	Auslaufbrunnen der Schwefelquelle im Kurhaus	10·0	85	1·5
»	»	31. VIII.	Obladis-Sauerbrunn [5]	5·6	105	1·3
»	»	1. IX.	Auslaufbrunnen für süßes Wasser im Kurhaus	7·5	73	0·9
Häring	Unterinntal	4. IX.	Wasser aus dem Ferdinandsstollen-brandfeld des Häringer Braunkohlen-reviers	19·0	110	1·4
»	»	4. IX.	Wasser aus dem Erbstollenbrandfeld des Häringer Braunkohlenreviers	35·0	78	0·8

[1, 2] St. Leonhardt ist $3^3/_4$ Stunden und Steinhof 7 Stunden vom Gletschertor entfernt.

[3] I. Schwefelquelle ist »gefaßt« und war seit 7 Monaten nicht geöffnet. Dieselbe wurde von H. Hlasiwetz untersucht (Zeitschrift des Ferdinandeums, III. Folge, 5. Heft, 1856; J. Zehenter, Die Mineralquellen Tirols, in Zeitschrift des Ferdinandeums, III. Folge, 37. Heft [1893], p. 122; Raspe, Heilquellenanalysen, p. 246).

[4, 5] H. Hlasiwetz, Analyse des Sauerbrunnens und der Schwefelquelle zu Obladis (Sitzungsber. der mathem.-naturw. Klasse der kaiserl. Akademie der Wissenschaften, Bd. 18 [1855], p. 133; auch in Raspe, p. 246).

[6] Fontaktoskop wurde in unmittelbarer Nähe der Quelle aufgestellt.

Örtlichkeit		Datum der Bestimmung	Nähere Angabe des Ortes der Entnahme des Wassers und Bezeichnung der Quelle	Temperatur in Celsiusgraden	Potentialabfall in Volt minus Normalverlust pro Liter und Stunde	Macheinheiten $i \times 10^3$
		1907				
Brennerbad [1]	Brennerpaß	3. IX.	Wasser direkt von der Quelle	22·8	105	1·3
Bad Schalders bei Brixen	Schaldertal	11. IX.	Obere Quelle	5·0	142	1·7
» » » »	»	11. IX.	Untere Quelle (eisenhaltig)	5·0	223	2·8
Elvas bei Brixen	Rienztal	28. IX.	Wasser direkt von der Quelle [2]	11·2	314	4·0
Bad Burgstall [3] bei Brixen	Eisacktal	29. IX.	» » » » »	9·4	266	1·0
Vahrn bei Brixen	»	2. X.	Auslaufbrunnen (bei Villa Mayr)	8·7	154	2·0
» » »	»	6. X.	Eisenhaltige Quelle	11·2	84	0·9

[1] L. Barth, K. Senhofer und R. Koelle haben 1871 die Analyse des Thermalwassers vorgenommen (Zehenter, l. c., p. 34). 1903 wurde die Quellenanalyse im chemischen Laboratorium der Innsbrucker Universität ausgeführt. Das Resultat der 1906 durch das pharmakologische Institut der genannten Hochschule angestellten physikalischen Untersuchung der Heilquelle ergab, »daß die Thermalquelle in Brennerbad bedeutende radioaktive Energie besitzt, welche sie vergleichsweise dem Grade nach zwischen das Quellensediment von Nauheim und dem Fango von Battaglia einreiht« (Prospekt des Brennerbades).

[2] Die Quelle ist zirka eine halbe Stunde von Elvas entfernt.

[3] Zehenter, l. c., p. 39.

Örtlichkeit		Datum der Bestimmung	Nähere Angabe des Ortes der Entnahme des Wassers und Bezeichnung der Quelle	Temperatur in Celsiusgraden	Potentialabfall in Volt minus Normalverlust pro Liter und Stunde	Macheinheiten $i \times 10^3$
		1907				
Alt-Prags [1]	Pustertal	30./IX.	Badequelle	8·7	166	2·1
Wildbad Neu-Prags [2]	»	30. IX.	»	8·7	76	1·0
» »	»	30. IX.	Augenquelle	9·0	139	1·8
» »	»	30. IX.	Haarquelle	9·4	148	1·9
Bad Maistatt [3]	»	1. X.	Heilquelle	4·0	128	1·5
Wildbad Innichen [4]	Hoch-Pustertal	1. X.	Eisenquelle	6·9	123	1·6
» »	»	1. X.	Schwefelquelle	8·1	92	1·2
» »	»	1. X.	Schwefel-Eisenquelle	8·1	40	0·5

[1] 1878 Analyse von K. Senhofer und Ph. Sarlay (Zehenter, l. c., p. 25).

[2] Josef Anton v. Vogl und Peter Erharter haben 1800 eine Analyse der Quelle des Mößlbades Erlach in Neu-Prags ausgeführt und geben nachstehende Bestandteile an: 1. etwas Kohlensäure oder fixe Luft, 2. Kalk oder absorbierende Erde in ziemlicher Menge, 3. etwas Gips und darin 4. Vitriol oder Schwefelgeist, 5. einige Spuren von Eisenerde, 6. ein würflichtes Salz, verbunden 7. mit etwas wenigem Alaun (Zehenter, l. c., p. 90).

[3] Vermöge der von Prof. Crantz angestellten chemischen Analyse enthält diese Quelle viel Kohlensäuere und geringe Anteile von kohlensauerer Kalkerde, schwefelsauerer Magnesia und Eisenvitriol (Zehenter, l. c., p. 81).

[4] Genauere Untersuchungen liegen über die Schwefelquelle und über die Stahlquelle vor, welche wahrscheinlich Ende der Fünfzigerjahre des vorigen Jahrhunderts von Gilm ausgeführt wurden (Zehenter, l. c., p. 63). Im Prospekt des Wildbades Innichen finden sich Analysen der genannten Quelle, welche nicht identisch mit den vorhin angeführten sind.

Örtlichkeit		Datum der Bestimmung	Nähere Angabe des Ortes der Entnahme des Wassers und Bezeichnung der Quelle	Temperatur in Celsiusgraden	Potentialabfall in Volt minus Normalverlust pro Liter und Stunde	Macheinheiten $i \times 10^3$
		1907				
Wildbad Innichen	Hoch-Pustertal	1. X.	Magnesiaquelle	7·5	192	2·5
» »	»	1. X.	Magenquelle	5·9	184	2·4
» »	»	1. X.	Teichwasser [1]	7·5	83	1·0
Levico	Val Sugana	3. X.	Starkquelle (Reservoir beim neuen Kurhaus)	—	65	0·84
Vetriolo	»	4. X.	Levico-Starkquelle [2] (Ursprung)	13·6	92	1·2
»	»	4. X.	Levico-Schwachquelle [3] (Ursprung)	8·7	252	3·2
Roncegno [4]	»	5. X.	Badequelle (Ursprung)	13·7	42	0·54
»	»	5. X.	Trinkquelle (Ursprung)	13·4	117	1·5

[1] Teichwasser durch Zusammenfließen sämtlicher Quellen entstanden.

[2] G. v. d. Borne hat am 23. Mai 1905 die Radioaktivität untersucht und 0·41 gefunden. Emanation trägt gemischten Radium-Thoriumcharakter, Radium überwiegt. — Das Wasser der Starkquelle wird, soweit es Badezwecken dient, in einer 5 *km* langen Rohrleitung zu Tale nach Levico geführt und hier in großen Reservoirs gesammelt.

[3] Die Schwachquelle ergab nach G. v. d. Borne 4·2; bezüglich der Emanation gilt das vorhin Erwähnte. (Das Gutachten v. d. Borne's wurde mir von der Kurdirektion Levico zur Verfügung gestellt.)

[2, 3] E. Ludwig und V. Zeynek, Chemische Untersuchung der Mineralquellen von Levico (Wiener klin. Wochenschrift, 1898).

[4] Analyse von M. Gläser und W. Kalman (Berl. Ber., *21* (1888), p. 1637 und 2879.

Örtlichkeit		Datum der Bestimmung	Nähere Angabe des Ortes der Entnahme des Wassers und Bezeichnung der Quelle	Temperatur in Celsiusgraden	Potentialabfall in Volt minus Normalverlust pro Liter und Stunde	Macheinheiten $i \times 10^3$
		1907				
Bad Froy [1]	Villnößtal	12. IX.	Magenquelle (unterer Auslauf)	6·2	3388	43
» »	»	13. IX.	» » »	6·2	2941	36
» »	»	7. X.	» » »	6·2	3225	41
» »	»	7. X.	Magenquelle (oberer Auslauf)	6·2	4010	51
» »	»	12. IX.	Eisenquelle [2]	8·2	893	11
» »	»	13. IX.	»	6·2	563	7·0
» »	»	7. X.	»	5·6	500	5·1
» »	»	13. IX.	Schwefelquelle	6·2	365	4·5
» »	»	7. X.	»	6·2	402	5·1
» »	»	13. IX.	Theobaldquelle [3]	6·9	410	5·0
» »	»	7. X.	»	6·5	471	6·0

[1] Näheres über Bad Froy in J. S. Stafflers, Das deutsche Tirol und Vorarlberg, II. Bd., p. 1001.

[2] Prof. Senhofer untersuchte 1879 die »Eisenquelle« qualitativ und fand nachstehende Bestandteile: Eisenoxydul, Tonerde, Manganoxydul, Kalk, Magnesia, Natron, Kieselsäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Kohlensäure (Zehenter, l. c., p. 55).

[3] Theobaldquelle soll schwefelsaures Natron und schwefelsaure Magnesia in ziemlicher Menge enthalten (Zehenter, l. c., p. 55).

Zur näheren Beurteilung der in vorstehenden Tabellen auf p. 321, die Quelle zu Häring im Unterinntal betreffenden Angaben stellt mir Herr A. Pfeffer, k. k. Bergrat im Ackerbauministerium, nachstehende Daten über den ärarischen Braunkohlenbergbau Häring-Kirchbichl gütigst zur Verfügung.

Die Grubenwässer, welche sich in den Bauen des Braunkohlenwerkes Häring-Kirchbichl ansammeln, fließen vorwiegend durch den tiefst gelegenen Stolleneinbau, den 2800 *m* langen Erbstollen, zu Tage und ergießen sich bei der Ortschaft Kirchbichl in den Innfluß. Der übrige Teil fließt durch einen kurzen Stolleneinbau (Ferdinandstollen) oberhalb der Ortschaft Häring aus.

Die Menge der Erbstollenwässer variiert je nach der Intensität und Dauer der atmosphärischen Niederschläge und je nach der Jahreszeit; sie schwankt zwischen 0·3 und 3·0 m^3 pro Minute. Nach Zeit und Umständen verschieden ist auch ihre Temperatur; doch sind die Schwankungen nicht so augenfällig und bloß mit dem Thermometer meßbar. Aber stets ist die Wärme höher, als nach der Tiefenlage der Gebirgsschichten, welche die Wässer durchsickern, geschlossen werden könnte.

Die Erwärmung der Grubenwässer ist auf Flözbrände zurückzuleiten, welche in verschiedenen Partien des Grubengebäudes sich im Laufe der Jahre eingenistet haben, die heute noch bestehen und den Ausbau der restlichen Kohlenmittel verhindern.

Diese Flözbrände fanden sich mit dem Fortschreiten des Kohlenausbaues nach der Tiefe zu ein: der erste Brand brach im östlichen Teile des höchst gelegenen Abbaufeldes, genannt das »Franciscirevier« im Jahre 1836 aus, nachdem hier schon durch mehr als 40 Jahre der Betrieb und damit die Kohlenausbeute vor sich gegangen war.

Am 1. Mai 1873 geriet das westlich von Francisci gelegene »Berggrüblrevier« in Brand und mußte geräumt werden, was ohne besondere Verluste erfolgen konnte, da ja die Kohle bis auf wenige Pfeiler ausgebaut war.

Am 28. Dezember 1892 entstand im Barbararevier, dessen oberer Teil an Berggrübl grenzt, ein Brand, dem drei Wochen

später ein katastrophal wirkender im tiefer gelegenen »Erbstollenrevier« folgte.

Die Grubenwässer aus dem Franciscireviere übertrafen an Wärme weitaus die Wässer des Berggrüblfeldes; die Temperatur betrug beim Austritte aus dem Brandfelde, d. i. bei den siphonartigen Ausflußstellen in den Verdämmungen 35 bis 40° C. Der Abfluß erfolgte seinerzeit teils durch den Franciscistollen zu Tage, teils durch die Grubenbaue, die an das Brandfeld angrenzen.

Diese Wässer sind wegen ihrer Wärme von den breiten Volksschichten bald zu Reinigungsbädern benützt worden. Das Sammelbassin befand sich im 150 *m* langen Stollen knapp vor der Dammauer an der Flözanfahrung und diente zugleich als Badebassin. Als jedoch ganz gute Heilwirkungen auch wahrgenommen wurden und infolgedessen die Frequenz des Bades stieg, das sich nur zu bald als räumlich unzureichend erwies, verlegte ein Unternehmer im Jahre 1877 das Bad aus dem Stollen in eine eigens errichtete Bretterhütte vor dem Stolleneingange. Diese Hütte war in Kabinen geteilt und mit Badewannen ausgestattet.

Doch auch diese Vorsorge genügte bei dem Zudrange von Badebedürftigen bald nicht mehr. Der Unternehmer schritt zehn Jahre später an die Errichtung eines netten, geräumigen Badehotels mit zirka 20 Badewannen. Dieses Hotel ist in der Ortschaft Häring erbaut und erhielt das Brandwasser mittels eines Rohrstranges zugeleitet.

Bei dem erweiterten Badebetriebe reichte das Stollenwasser nicht mehr aus; es mußte auch das übrige Wasser, das bisher aus dem Franciscibrandfelde in die tiefer liegenden Grubenbaue gesickert ist, gesammelt, in Rohre gefaßt und dem Badehotel zugeleitet werden.

Bis zum Ausbruch des Grubenbrandes im Erbstollenrevier ging die Versorgung des Bades mit »Heilwasser« ohne weitere Störungen vor sich. Während der mannigfaltigen Gewältigungen, welche auch auf Arbeiten im Franciscistollen sich erstreckten, litt jedoch die Rohrleitung vielfachen Schaden und versagte schließlich ganz. Das Wasser ist fortan ausgeblieben; es hat neue Wege durch entstandene Verbrüche des Hangend-

gesteines gefunden und fließt nun durch das Erbstollenrevier auf den Erbstollenhorizont herab.

Die Wässer aus dem Berggrüblbrandfelde fließen zum Teil durch den Ferdinandstollen zu Tage, zum Teil durch die Grubenverhaue des Barbara- und Erbstollenreviers zum Erbstollenhorizont.

Die Stollenwässer haben eine durchschnittliche Temperatur von 19 bis 20° C.; sie werden mittels eines Rohrstranges dem Hotel zum Badebetrieb als Ersatz für das Francisciwasser zugeleitet.

Die Wässer des Barbara- und Erbstollenbrandfeldes fließen ausnahmslos auf den Erbstollenhorizont.

Auf diesem tiefsten Horizont des alten Grubenfeldes findet also die Vereinigung der Brandwässer aus den genannten Revieren mit den sonstigen, in die Grubenbaue eindringenden indifferenten Wässern statt. Von hier aus rinnen sie, wie eingangs erwähnt ist, gemeinsam durch den Erbstollen nach Kirchbichl ab.

Diese Mischwässer besitzen beim Eintritt in den Erbstollen immerhin noch eine Wärme von 30, 35, ja noch mehr Grad Celsius.

Schließlich verdient noch bemerkt zu werden, daß diese Mischwässer gleich beim Eintritt in den Erbstollen ein geräumiges Bassin passieren, in welchem Grubenarbeiter Bäder zu nehmen pflegten. Seit der Errichtung der obertägigen bequemen Umkleide- und Badeanstalt für das Werkspersonal am Tiefbauschacht in Häring wird der Badegelegenheit in der Grube keine Beachtung mehr geschenkt.

Bestimmung der Radioaktivität einiger Quellsedimente.

Die Bestimmungen wurden mit Engler's für feste Stoffe abgeänderten »Fontaktoskop« ausgeführt. Als Normalmenge wurden je 125 *g* trockene Substanz verwendet.

		Verlust in Volt pro Stunde
Alt-Prags:	Sediment von der Badequelle	7
Vetriolo:	Levico-Ockererde (von der Schwachquelle)	41

		Verlust in Volt pro Stunde
Froy:	Sediment von der Schwefelquelle[1] ...	224
»	Sediment von der Eisenquelle[1]	18

Über die geologischen Verhältnisse der näheren Umgebung des Bades Froy erhalte ich von Herrn Chefgeologen Prof. A. Rosiwal die folgende Mitteilung:

Auf Grund der Aufnahmen der k. k. Geologischen Reichsanstalt, über welche die geologische Spezialkarte 1 : 75000 des Kartenblattes Klausen von Bergrat F. Teller vorliegt, ist die Situation des Bades Froy wie folgt zu skizzieren.

Das genannte Bad liegt in dem östlich vom Eisacktale bei Klausen befindlichen Abschnitte des langen, ostwestlich streichenden Zuges von Tonglimmerschiefern, der »Quarzphyllit-Gruppe« G. Stache's,[2] welcher die Südflanke der kristallinischen Zentralkette der Alpen in Tirol bildet, und von der Mündung des Passeyrertales nach Ost quer über das Eisacktal bei Brixen streichend, sich längs des Pustertales bis Lienz verfolgen läßt.

Vom Eisacktal im Westen, vom Grödner- und Villnößtal im Süden, beziehungsweise Norden begrenzt, erhebt sich der Tschanberg zu Gipfelhöhen von 1913 und 2007 *m*, zwischen deren Einsattelung das kleine Quertal beginnt und nach Norden vorläuft, in welchem Bad Froy liegt.

Erst jenseits des Grödnertales im Süden liegt die nächste geologische Formationsgrenze, indem die genannten Tonglimmerschiefer der Zentralkette unter der mächtigen Platte der Bozener Quarzporphyrdecke verschwinden. Noch näher gerückt tritt dieser Porphyrdeckenrand in der östlichen orographischen Fortsetzung des Tschanberges in der Gipfelregion

---

[1] Der Schlamm von der Schwefelquelle ist rot, der von der Eisenquelle braungelb gefärbt. Beide Sedimente lösen sich sehr leicht in Salzsäure unter Chlorentwicklung und unter Zurücklassung des beigemengten Phyllits zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit. (Die genannten Quellabsätze verdanke ich der Güte des Herrn F. Ringler, Direktors des Bades Froy, welcher dieselben am 26. November 1907 gesammelt hat.)

[2] Paläozoische Gebiete der Ostalpen. Jahrb. d. k. k. Geolog. Reichsanst., 1874.

der Raschötzer Berge auf, deren Nordgehänge (östlich von dem zirka 2 *km* entfernten Flitzbachtale) in den oberen Teilen aus Porphyr besteht, während am unteren Hange gegen das Villnößtal noch die Tonglimmerschiefer freiliegen, bis sie, wie v. Mojsisovics festgestellt hat, an der ostwestlich streichenden »Villnösser Bruchlinie« verschwinden.[1] Längs dieser markanten tektonischen Störungslinie ragen von Osten her die Triaskalke und -dolomite des Peitlerkofels und der Kofleralpe vom Wurzenpaß bis in die Nähe von St. Magdalena und St. Johann, während von da ab die darunter liegenden Werfener Schiefer und Bellerophonschichten und weiter westlich bis Villnöß der Grödener Sandstein die unteren Hänge des Villnösser Tales bilden. Dasselbe schneidet sich in seinem weiteren Verlaufe zwischen Villnöß und St. Josef wieder in das Grundgebirge des Tonglimmerschiefers ein, in welchem es bis zu seiner Ausmündung ins Eisacktal verbleibt. Im untersten Kilometer des Tales, bei Gufidaun, wurden jene Gneise und Amphibolite angeschnitten, welche der Quarzphyllitgruppe stellenweise eingelagert sind und anläßlich der geologischen Untersuchung des benachbarten Dioritgebietes von Klausen von Teller und v. John[2] näher beschrieben wurden. In der näheren Umgebung des Bades Froy sind lokale Einlagerungen hornblendeführender Schiefergesteine (Amphibolite) nur von der Ostseite des benachbarten Flitzbachtales bei St. Florian und unweit davon im Südhang des Villnößtales oberhalb »Fuchsloch« bekannt.

Es ist nach dieser orographischen und geologischen Lage fast mit Sicherheit anzunehmen, daß die Quellen von Bad Froy ausschließlich aus dem Tonglimmerschiefer stammen, beziehungsweise nur innerhalb dieses Formationsgliedes auf Klüften und Spalten zirkulieren, welche den Nordhang des Tschanberges durchsetzen.

---

[1] Die Dolomitriffe von Südtirol. Hölder, Wien 1879, p. 119, 121. Profile p. 123, in welchen das generelle Südfallen der phyllitischen Schiefer des Tschanberges verzeichnet erscheint.

[2] Geolog.-petrogr. Beiträge zur Kenntnis der dioritischen Gesteine von Klausen. Jahrb. d. k. k. Geolog. Reichsanst., 1882.

Ein ganzes System von Längs- und Querbrüchen, beziehungsweise Verwerfungen wurde in der Klausener Gegend von Teller beobachtet und dürften sich manche derselben auch in den geologisch einheitlichen Schichtenkomplex des Tschanberges, der in der östlichen Streichungsfortsetzung liegt, hinein fortsetzen, wie schon v. Mojsisovics vermutet hat.

Über die petrographischen Komponenten des genannten mächtigen Schieferkomplexes der »Quarzphyllitgruppe« sei erwähnt, daß von Teller a. a. O. darauf hingewiesen wurde, daß man es hier weniger mit Faltenbildungen verschiedenalteriger Gesteine der Gneis- und Phyllitreihe zu tun habe, sondern mit einer vielfach wiederholten, oft bankweisen Wechsellagerung von Schiefern, welche einem raschen Wechsel der Faziesverhältnisse ihren Ursprung verdanken.

»Feldspatreiche, dickbankige Muskovitgneise wechseln wiederholt mit dünnschichtigen, durch talkigen und serizitischen Glimmer ausgezeichneten Schiefergesteinen und echten Tonglimmerschiefern. In die letzteren schalten sich häufig jene dunklen graphitischen Schieferlagen ein, die im Villnöß- und Aferstal eine so große Verbreitung besitzen« (Teller, a. a. O.).

Erwähnt sei hiezu, daß der Befund an eingeschwemmtem Detritus der Nachbargesteine im Ockerschlamme der Schwefelquelle ausnahmslos Fragmente von Tonglimmerschiefer ergab. Sie gehören speziell einem normalen typischen grauen Phyllit an, der häufig deutliche Clivage und jenen halbmetallischen Glanz der Schieferungsflächen zeigt, welcher auf reichliche mikrolithische Interpositionen von Rutit und Graphit zwischen den Glimmermembranen zurückzuführen ist.

Wie aus der vorstehenden Tabelle hervorgeht, zeichnen sich die Quellen des Bades Froy im Villnößtale durch hohe Radioaktivität aus und sollen diese im kommenden Jahre einer eingehenden Untersuchung unterzogen werden, welch letztere ich auch noch auf andere Heilquellen Tirols auszudehnen beabsichtige.

Die Angaben über die Temperatur der untersuchten Quellen wurden teilweise von den Quellenbesitzern mitgeteilt, teilweise wurden sie von mir selbst ermittelt.

Schließlich ist es mir eine sehr angenehme Pflicht, den Besitzern und Direktoren der verschiedenen Bäder- und Kuranstalten den verbindlichsten Dank für das überaus liebenswürdige Entgegenkommen, das sie mir bei Ausführung dieser Arbeit angedeihen ließen, auszusprechen.

Polarimetrische Versuche mit kleinen Flüssigkeitsmengen

von

Julius Donau.

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Graz.

(Mit 2 Textfiguren.)

Vorgelegt in der Sitzung am 5. März 1908.

Kürzlich haben in einer gemeinsamen Arbeit[1] Prof. Emich und ich ein Verfahren zur Ermittlung der Farbe kleiner Flüssigkeitsmengen beschrieben, welches wesentlich darin besteht, daß man dieselben in passenden Kapillarröhrchen betrachtet. Es sollten nun weitere Versuche angestellt werden, solche Röhrchen auch in anderen analytischen Gebieten, zunächst in der Polarimetrie, nutzbar zu machen.

Hiezu schien jedoch vor allem eine kleine Abänderung der Röhrchen notwendig. Bei den bisherigen Versuchen, bei welchen es sich um die Beurteilung von Färbungen handelte, waren durchsichtige Kapillaren vorteilhaft, weil bei diesen das zu prüfende zentrale Feld eine weiße Umrahmung besitzt, wodurch die Erkennung der Farbe erleichtert wird. Bei den jetzt geplanten Versuchen mußte aber alles überschüssige Licht abgeblendet werden und Prof. Emich ließ, von diesen Erwägungen geleitet, Kapillaren aus schwarzem Glas herstellen. Das Material hiezu (»Glas 1312 III«) lieferte das Glaswerk Schott und Gen. in Jena, dem, gleichwie der Firma C. Zeiß, welche das Schleifen der Kapillaren (in selbstverständlich tadelloser Weise) besorgte, auch bei dieser Gelegenheit der

[1] Monatshefte für Chemie, XXVIII, p. 825; 1907.

Dank für die Förderung der Versuche ausgesprochen werden muß. Um die betreffenden Kapillaren bequem handhaben zu können, wurden sie mittels kurzer Schlauchstücke in ein weiteres »Schutzrohr« in beistehender Art befestigt (Fig. 1).

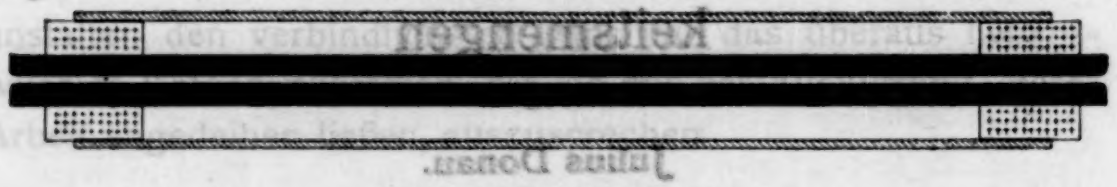


Fig. 1 (natürliche Größe)

Das Füllen der so armierten Kapillare geschah in der Weise, daß man sie, um Erwärmungen durch das Berühren hintanzuhalten, in ein Stativ einspannte, die zu untersuchende Flüssigkeit in das etwas geneigte Rohr hineinfließen ließ und sodann die beiden Enden mittels kleiner (3 *mm* Durchmesser) Deckgläschen verschloß. Kleine Luftbläschen entfernte man leicht mit Hilfe eines sehr dünnen Platindrahtes.

Die beschriebene Vorrichtung wurde nun in das sonst zur Aufnahme der Flüssigkeit bestimmte Polarisationsrohr, dem man beide Verschlußgläser abgenommen hatte, eingeschoben und an das dem Auge näher liegende Ende gebracht (Fig. 2).

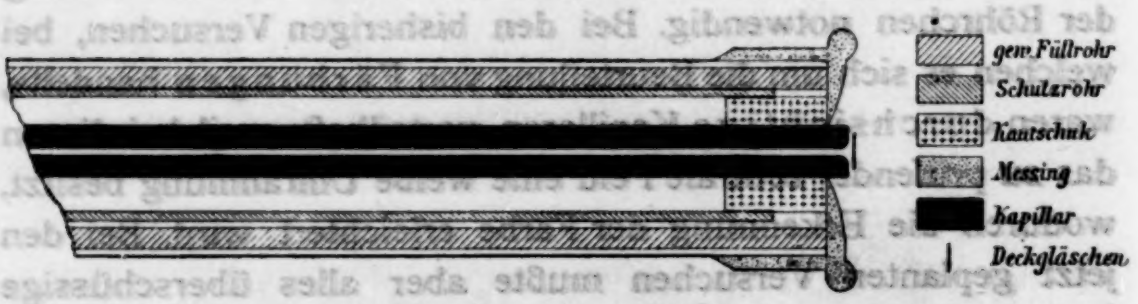


Fig. 2 (natürliche Größe).

Das Schutzrohr wurde so ausgewählt, daß es möglichst gut in das vorhandene Polarisationsrohr paßte; eine besonders feine Justierung erwies sich nicht als notwendig.

Die Kapillaren hatten einen inneren Durchmesser von 0·4 bis 0·5 *mm* und eine Länge von 5 und 10 *cm*. Für die 5 *cm* langen Kapillaren genügte gewöhnliches Natriumlicht (Perle

oder besser Spektralbrenner nach Riesenfeld), bei den 10 *cm* langen konnten auf diese Weise nicht ganz gut übereinstimmende Resultate erhalten werden; dies gelang erst bei Anwendung elektrischen Lichtes. Zu diesem Zwecke diente entweder das Licht einer 6 Ampère-Bogenlampe, welches durch rotes Glas filtriert wurde, oder Bogenlicht, welches man erhielt, nachdem die gebräuchlichen Kohlenstäbe im Vakuum mit konzentrierter Kochsalzlösung getränkt und gut getrocknet worden waren. Die benützte Lampe bestand aus einem geschwärzten Kästchen, in dessen einer Wand sich eine zirka 1 *cm* weite Öffnung befand; vermittels einer Sammellinse von zirka 30 *cm* Brennweite konnte ein Bild des positiven Kraters, beziehungsweise des Bogens auf die Eintrittsöffnung des Polarisationsapparates projiziert werden; letztere Einrichtung erwies sich vorteilhaft, aber nicht unbedingt erforderlich.

Aus äußeren Gründen konnten die Versuche bisher nur mit dem Wild'schen Polaristrobometer (kleines Modell) ausgeführt werden; wahrscheinlich dürften sich aber andere Polarisationsapparate ebenfalls eignen.

Die folgende Tabelle enthält die gewonnenen Resultate in übersichtlicher Zusammenstellung.

Es ist ersichtlich, daß die mit den Kapillaren vorgenommenen Messungen den in der gewöhnlichen Röhre erhaltenen an Genauigkeit nicht nachstehen. Vergleicht man dabei die Volumina der Kapillaren, z. B. der 10 *cm* langen (12 bis 17 mm^3) mit dem des gewöhnlichen großen Rohres zu 10 *cm* (fast ebensoviel cm^3), so versteht sich der Vorteil der Kapillaren für kleine Flüssigkeitsmengen von selbst. Man kann auf diese Art z. B. leicht polarimetrische Versuche mit Mengen vornehmen, welche zur Ausführung einer Elementaranalyse nicht entfernt ausreichen.

Welche Länge der Kapillaren die günstigere ist, läßt sich nicht allgemein angeben; gewöhnlich wird es die 5 *cm* lange sein, da sie bequemer zu füllen und mit den vorhandenen Einrichtungen benützbar ist. Bei schwach drehenden Stoffen wird man die 10 *cm*-Kapillare verwenden müssen.

Die Versuche werden fortgesetzt.

Drehende Substanz	Drehung in Graden: im gewöhnlichen 10 *cm*-Rohr	In der 10 *cm*-Kapillare	Differenz	In der 5 *cm*-Kapillare	Differenz	Bemerkung
Traubenzucker	18·5 18·6 18·4 } 18·5	18·4 18·5 18·5 } 18·46	− 0·04	9·2 9·2 9·3 } 9·2	− 0·1	Im roten elektrischen Licht
	22·8 22·6 22·7 } 22·7	22·5 22·8 22·4 } 22·57	− 0·16	11·4 11·6 11·6 } 11·53	+ 0·3	Im gelben elektrischen Licht (*Na*-Bogen)
	22·9 22·7 22·7 } 22·7	22·4 22·2 23·1 } 22·6 Ablesung unsicher	− 0·1	11·4 11·5 11·6 } 11·5	+ 0·3	Im Natriumlicht des Spektralbrenners
Traubenzucker im Harn	11·3 11·2 11·3 } 11·3	11·4 11·2 11·5 } 11·4	+ 0·1	5·4 5·7 5·6 } 5·6	− 0·1	
Chininsulfat	− 14·3 − 14·5 − 14·5 } − 14·4	− 14·3 − 14·4 − 14·3 } − 14·3	− 0·1	− 7·4 − 7·5 − 7·4 } 7·4	+ 0·4	Im roten elektrischen Licht
Rohrzucker	16·0 16·3 16·2 } 16·2	16·3 16·5 16·4 } 16·4	+ 0·2	8·0 8·2 8·3 } 8·2	+ 0·2	
Amylalkohol	− 5·5 − 4·2 − 4·7 } − 4·5	− 4·2 − 4·0 − 4·1 } − 4·1	− 0·4	− 2 − 2·7 − 2·3 } − 2·3	+ 0·1	
Terpentinöl	− 33·5 − 33·4 − 33·5 } − 33·5	--	−	− 16·6 − 16·8 − 16·5 } − 16·6	− 0·3	Im Natriumlicht des Spektralbrenners

Zur Kenntnis der Bildungsbedingungen von Phenylsemicarbazid und von Acetylphenylhydrazin

von

stud. chem. **Hugo Milrath.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. März 1908.)

Anläßlich einer Untersuchung, deren Ergebnisse ich bald veröffentlichen zu können hoffe, kam ich in die Lage, aus einem sekundären asymmetrischen Hydrazin das entsprechende Semicarbazid darzustellen; hiebei arbeitete ich nach verschiedenen Methoden, unter anderen auch nach jener, welche Jaffé beim Phenylhydrazin so vortreffliche Resultate geliefert hat. Ich erhielt hiebei aber zu meiner Überraschung nicht das erwartete Semicarbazid, sondern, wie eine Analyse zeigte, das Monoacetylprodukt des sekundären Hydrazins. Es ergab sich nun die Notwendigkeit, Jaffé's Versuche zu wiederholen. Jaffé hält die Bildung des Phenylsemicarbazids beim Erwärmen wässeriger Harnstofflösungen mit Phenylhydrazin und Essigsäure für bemerkenswert; sie ist aber, wie eine kurz vor seiner Abhandlung erschienene Arbeit von Walker und Hambly,[1] die sich mit der Umkehrbarkeit der schon von Wöhler beobachteten Umwandlung von Ammoniumcyanat in Harnstoff befaßt, und einige später erschienene von Walker und Kay,[2] Fenton[3] und Fawsitt[4] zeigen, geradezu zu erwarten, da sie

---

[1] J. of Chem. Soc., LXVII (1895), 746.

[2] Dasselbe, LXXI (1897), 489.

[3] Chem. News, *72* (1895), 46.

[4] Z. physik. Ch., *41* (1902), 601.

sich grundsätzlich auf die von Emil Fischer[1] und noch weitergehender auf die von Widman[2] angegebene Darstellung des Phenylsemicarbazids aus Phenylhydrazinsalzen und Kaliumcyanat in wässerigen Lösungen, beziehungsweise aus Phenylhydrazin, verdünnter Essigsäure und Kaliumcyanat zurückführen läßt.

Versuche mit wässeriger Harnstofflösung.

M. Jaffé[3] hat folgende Versuche ausgeführt:

1. 50 cm^3 zehnprozentiger Harnstofflösung, 10 cm^3 Phenylhydrazin mit Essigsäure stark angesäuert, 3 Stunden im Wasser erhitzt, ergaben 10·1 *g* Semicarbazid (berechnet 12·6 *g*) = 80%.[4]

2. 50 cm^3 fünfprozentiger Harnstofflösung, 10 cm^3 Phenylhydrazin ebenso behandelt gaben 7·17 *g* (berechnet 6·3 *g*) = zirka 112%.

3. 50 cm^3 zweiprozentiger Harnstofflösung, 10 cm^3 Phenylhydrazin ebenso behandelt gaben 2·12 *g* (berechnet 2·51 *g*) = 84·8%.

Bei der Wiederholung von Jaffé's Versuchen hielt ich mich zunächst, soweit die Vorschrift reicht, strenge an diese; allerdings sind die Angaben über die verwendete Menge 50prozentiger Essigsäure nicht präzise und lassen einen ziemlich weiten Spielraum; Jaffé führt nur an, daß »50prozentige Essigsäure bis zur stark sauren Reaktion« hinzugefügt wurde; auch liegen keine genauen Angaben über die Art des Erwärmens vor; einmal lautet die Vorschrift »bei Wasserbadtemperatur«, ein ander Mal »im Wasser« erhitzt; bei den mit Hundeharn ausgeführten Versuchen gibt Jaffé immer nur »auf dem Wasserbade erwärmt« an.

Es mußte mich nun sehr überraschen, daß die Reaktion nicht wie nach der nachgewiesenen Umsetzung von Harnstoff

---

[1] Ann., *190* (1878), 113.

[2] Berichte, *26* (1893), 2613.

[3] Z. f. physiolog. Ch., 22 (1896), 536.

[4] Jaffé gibt die Prozente der theoretischen Ausbeute an; es ist auffallend, daß demnach bei dem Versuch 2 mehr Semicarbazid erhalten worden war, als nach der Menge des vorhandenen Harnstoffes möglich ist.

in Ammoniumcyanat und nach den Beobachtungen Jaffé's zu erwarten gewesen wäre, unter Bildung von Semicarbazid verlief, sondern einen ganz anderen Körper lieferte. Nach dem Erkalten erhielt ich, entsprechend der Beschreibung Jaffé's, einen mächtigen krystallinischen Niederschlag eines noch gelben Körpers, der unter dem Mikroskope von Rechtecken bis Quadraten begrenzte tafelförmige Prismen zeigte, die mit dem mikroskopischen Bilde des Phenylsemicarbazids große Ähnlichkeit hatten und sich nur dadurch von diesem unterschieden, daß bei letzterem die rechteckig begrenzten Prismen langgestreckter waren. Die Rohausbeute, im Exsikkator über Kalk und Schwefelsäure getrocknet, betrug 5·3 *g*, also nicht viel mehr als die Hälfte jener, die Jaffé bei Anwendung gleicher Mengen (Versuch 1) erhalten hatte. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes lag bei 123°/5° und stieg nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser und heißem Alkohol, wodurch der Körper farblos wurde, bis 128°/9°, während Phenylsemicarbazid bei 172° schmilzt. Das Resultat einer Stickstoffbestimmung lieferte auch den Beweis, daß ein anderer Körper vorlag.

0·2391 *g* Substanz (bei 100° getrocknet) gaben bei $t = 20°$, $b = 743$ *mm*, 40·1 cm^3 feuchten Stickstoffes:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für Acetylphenylhydrazin $C_8H_{10}ON_2$	Berechnet für das Semicarbazid $C_7H_9ON_3$
N	18·84	18·69	27·81

Da der Schmelzpunkt und die Stickstoffbestimmung dafür sprachen, daß Acetylphenylhydrazin vorliege und da auch beim sekundären Hydrazin durch Erwärmen mit Harnstoff und verdünnter Essigsäure nicht das Semicarbazid, sondern das Monoacetylprodukt erhalten worden war, so lag die Annahme nahe, daß auch in diesem Falle das Acetylphenylhydrazin entstanden sei. Zum Vergleiche wurde dasselbe nun nach

E. Fischer[1] durch Zusammenbringen von einem Molekül Essigsäureanhydrid mit zwei Molekülen Phenylhydrazin dargestellt; das Präparat schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus heißem Wasser bei 128°/9°; der Mischungsschmelzpunkt mit dem nach Jaffé dargestellten Körper lag ebenfalls bei 128°/9°.

Es war also ersichtlich, daß der Harnstoff mit dem Phenylhydrazin überhaupt nicht in Reaktion getreten war. In der Tat erhält man dieselbe Verbindung in ungefähr gleicher Ausbeute (5·5 *g*), wenn man, wie bei obigem Versuche, 10 *cm*³ Phenylhydrazin mit 50 *g* Wasser und 20 *g* 50prozentiger Essigsäure, aber ohne Harnstoff, drei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten schied sich wieder ein kristallinischer Körper ab, der bei 126° schmolz und sowohl mit dem nach Jaffé bei Gegenwart von Harnstoff von mir erhaltenen Körper, als auch mit dem Fischer'schen Monoacetylphenylhydrazin identisch war.

Da die Angaben Jaffé's bezüglich der verwendeten Essigsäuremenge einen Spielraum ließen, so führte ich nachstehende Versuche aus, bei denen die Essigsäure in wechselnder, mindestens aber in einer dem verwendeten Phenylhydrazin äquivalenten Menge in der Reaktionsflüssigkeit vorhanden war. Es resultierte immer Acetylphenylhydrazin in einer Ausbeute von 5 bis 5·5 *g*.

	Harnstoff	Wasser	Phenylhydrazin	50prozentige Essigsäure	Prozente Essigsäure in der Reaktionsflüssigkeit	Erwärmungsdauer auf dem Wasserbade	Schmelzpunkt des Rohproduktes
1.	5 *g*	50 *cm*³	10 *cm*³	30 *g*	19 %	3 Stunden	123 bis 125°
2.	5	60	10	20	12·5	3	124 » 125
3.	5	60	10	15	10	3	124 » 126
4.	5	50	10	12	10	3	123 » 126
5.	2·5	50	10	12	10	3	123 » 124

[1] Ann., *190* (1878), 129.

In den drei letzten Fällen war die Essigsäure nur in zehnprozentiger Verdünnung in der Reaktionsflüssigkeit anwesend und es hatte sich trotzdem Acetylphenylhydrazin gebildet. Die Beobachtung, daß Acetylierung aromatischer Basen in verdünnter wässeriger Lösung bei höherer Temperatur erfolgt, ist in vereinzelten Fällen in der Literatur verzeichnet. So hat Anderlini[1] gefunden, daß Phenylhydrazin beim Erhitzen im Ölbade auf 135°/140° mit 50prozentiger Essigsäure Acetylphenylhydrazin liefert. Beim Erhitzen von Cantharidin mit Phenylhydrazin und 50prozentiger Essigsäure[2] auf 135 bis 140° erhielt derselbe Forscher einen Körper, den er zuerst für eine Cantharidinverbindung hielt, später aber als Acetylphenylhydrazin identifizierte. Bei Wasserbadtemperatur scheint Ähnliches noch nicht beobachtet worden zu sein. Acetylierung des Anilins dagegen, hat Tobias[3] noch mit 15prozentiger Essigsäure nach $19^1/_2$stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade erreicht. Noch weitergehender in Bezug auf die Verdünnung der Essigsäure ist die von mir gemachte Beobachtung, daß sich Phenylhydrazin durch dreistündiges Erwärmen auf dem Wasserbade mit siebenprozentiger Essigsäure acetylieren läßt:

Versuch 6: 7·2 *g* Phenylhydrazin, 8 *g* 50prozentiger Essigsäure und 50 *g* Wasser wurden 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt; es resultierten 0·7 *g* Acetylphenylhydrazin.

Die bisher angestellten Versuche, die gemäß den Angaben Jaffé's mit zehnprozentigen, beziehungsweise fünfprozentigen Harnstofflösungen ausgeführt wurden, hatten nicht das gewünschte Resultat geliefert. Ich bemühte mich nun, die Bedingungen zu finden, unter welchen sich das Semicarbazid bildet:

Versuch 7: Zu dem Zwecke wurde nun eine größere Harnstoffmenge, und zwar 10 *g* Harnstoff, im übrigen die früher bei Versuch 4 angewendeten Mengenverhältnisse, das sind

---

1 Berichte, *24* (1891), 1993 (Anm.).

2 Dieselben, *23* (1890), 485.

3 Dieselben, *15* (1882), 2868.

50 cm^3 Wasser, 10 cm^3 Phenylhydrazin und die äquivalente Menge (12 g 50prozentiger) Essigsäure 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einem gelben Krystallbrei, der abgesaugt wurde und lufttrocken gewogen 10·2 g ergab. Der Schmelzpunkt lag nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 171°/2°; es zeigte sich, daß dieser Körper mit dem Phenylsemicarbazid identisch war. Es wurde demnach bei diesem Versuch, allerdings bei Anwendung der doppelten Harnstoffmenge, dieselbe Ausbeute an Semicarbazid erhalten, wie bei Versuch 1 von Jaffé.

Versuch 8: Eine Harnstofflösung (5 g Harnstoff in 25 g Wasser) mit 10 cm^3 Phenylhydrazin und 12 g 50prozentiger Essigsäure lieferte nach dreistündigem Erwärmen und nachherigem Erkaltenlassen nicht Phenylsemicarbazid, sondern Acetylphenylhydrazin in einer Ausbeute von 4·9 g. Es hatte sich im ersten Falle, wo eine größere Harnstoffkonzentration und die Essigsäure in zehnprozentiger Verdünnung vorhanden war, Phenylsemicarbazid, im zweiten Falle, wo bei gleicher Harnstoffkonzentration die Essigsäure in doppelt so starker Konzentration, aber auch nur in der dem angewendeten Phenylhydrazin äquivalenten Menge einwirkte, Acetylphenylhydrazin gebildet. Wie Versuch 4 zeigt, entsteht, wenn die Essigsäure zehnprozentig (wie im Versuch 7) bei gleicher Phenylhydrazin-, aber nur halber Harnstoffkonzentration in der Lösung vorhanden ist, Acetylphenylhydrazin. In der nachstehenden Tabelle sind die drei Versuche zusammengefaßt.

	Harnstoff	Wasser	Phenylhydrazin	50prozentige Essigsäure	Prozente Essigsäure	Reaktionsprodukt	Ausbeute
7.	10 g	50 g	10 cm^3	12 g	10%	Semicarbazid	10·2 g
8.	10	50	20	24	20	Acetylphenylhydrazin	9·8
4.	5	50	10	12	10	Acetylphenylhydrazin	5·1

Phenylhydrazin löst sich in verdünnter Essigsäure selbst dann klar auf,[1] wenn weit weniger als die äquivalente Menge Essigsäure angewendet wird; die Lösung reagiert dann gegen Lackmus schon stark sauer.[2] Es war demnach die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß Jaffé's Angabe »mit Essigsäure stark angesäuert« in der Weise zu interpretieren sei, daß bei dessen Versuchen Essigsäure in geringerer als der dem Phenylhydrazin äquivalenten Menge angewendet worden sei.

Versuch 9: Um dies zu kontrollieren, erwärmte ich eine Lösung von 5 *g* Harnstoff in 50 *g* Wasser mit 10 *cm*³ Phenylhydrazin und 5 *g* 50prozentiger Essigsäure (1 Mol : 0·5 Mol) (Versuch 9) 3 Stunden auf dem Wasserbade. Da nur ein Teil des Phenylhydrazins durch Essigsäure neutralisiert war, so bildete sich durch Absorption von Kohlendioxyd auch phenylcarbazinsaures Phenylhydrazin; dieses schied sich beim Erkalten mit dem entstandenen Phenylsemicarbazid ab und wurde in der entsprechenden Menge kalter verdünnter Essigsäure gelöst. Es blieb dann ein Niederschlag von Phenylsemicarbazid (2·8 *g* = 18·7% der theoretischen Ausbeute) zurück.

Einfluß der Temperatur.

Nachdem Variationen in Bezug auf die Mengenverhältnisse ausgeführt worden waren, blieb es noch übrig, innerhalb

---

[1] Emil Fischer (Berichte, *41* [1908], 73) gibt als Reinheitsprobe für Phenylhydrazin an, daß es in der zehnfachen Menge fünfprozentiger Essigsäure klar löslich sein muß. Nun ist das reine Phenylhydrazin in jedem Verhältnisse mit fünfprozentiger Essigsäure mischbar. Fügt man aber zu einem Phenylhydrazin, das Verunreinigungen enthält, fünfprozentige Essigsäure hinzu, so wird sich anfangs das Phenylhydrazin mit der Essigsäure mischen und klar bleiben; bei weiterem Zusatz der letzteren trübt sich die Flüssigkeit und klärt sich auch nicht, wenn die gesamte Menge an fünfprozentiger Essigsäure (das Zehnfache des verwendeten Phenylhydrazins) zugefügt wird.

[2] Ein Gemisch von 11 *g* (1 Mol) Phenylhydrazin und 50 *g* Wasser (diese Mengenverhältnisse entsprechen den bei den meisten Versuchen angewendeten) wurde mit 0·5 *cm*³ 50prozentiger (0·04 Mol) Essigsäure versetzt; die anfangs trübe Flüssigkeit wird klar und reagiert deutlich sauer. Dieser Fall läßt sich im Prinzip auf die von Tobias gemachte Beobachtung (Berichte, *15* [1882] 2871) zurückführen, daß sich Anilin in der Hälfte der äquivalenten Menge von 30prozentiger Essigsäure klar auflöst; der Grund liegt darin, daß das entstandene essigsaure Anilin für Anilin lösend wirkt.

der in Betracht kommenden engen Grenzen den Einfluß der Temperatur auf die Reaktion zu prüfen. Jaffé hat bei einigen Versuchen die Reaktionsflüssigkeit im Wasserbade erwärmt.

Versuch 10: Ich habe die in Versuch 4 verwendeten Mengenverhältnisse beibehalten, hier aber nicht auf dem Wasserbade, sondern im Wasser erhitzt. Das Thermometer, in die Reaktionsflüssigkeit eingesenkt, zeigte 99°. Nach dem Erkalten erhielt ich eine krystallinische Abscheidung (5·3 *g*). Der Schmelzpunkt war nicht scharf; die Substanz schmolz zwischen 114 und 146°/8°. Da nun anscheinend ein Gemisch von zwei Körpern vorlag, so suchte ich diese voneinander zu trennen. Hiezu eignet sich besonders heißes Chloroform. Der in Chloroform ungelöste Anteil schmolz bei 168°/9° und war Phenylsemicarbazid; aus der Chloroformlösung schied sich beim Erkalten Acetylphenylhydrazin ab. In den 5·3 *g* waren 3·1 *g* Phenylsemicarbazid enthalten, d. i. 58·5% der erhaltenen Ausbeute.

Die Erhöhung der Temperatur hat somit, wie durch Gegenüberstellung des sonst ganz gleichen Versuches 4 ersichtlich ist, auf die Bildung des Phenylsemicarbazids einen großen Einfluß. Auf dem Wasserbade (Temperatur der Reaktionsflüssigkeit 91 bis 92°) resultierte nur Acetylphenylhydrazin, im siedenden Wasser (Temperatur 99°) entstand bei dreistündiger Erwärmung ein Gemisch von Phenylsemicarbazid und Acetylphenylhydrazin. Diese Beobachtung findet, wie zu erwarten war, ihre Bestätigung durch einen bei Siedehitze (Temperatur 106·5°) ausgeführten Versuch (11):

Ein Gemisch von 5 *g* Harnstoff, 50 *g* Wasser, 10 *cm*³ Phenylhydrazin, 12 *g* 50prozentiger Essigsäure (also die gleichen Mengen wie bei Versuch 4 und Versuch 10) wurde 3 Stunden gekocht. Der beim Erkalten der Lösung ausgefallene krystallinische Körper zeigte eine Schmelzlinie von 123 bis 158°. Durch Behandeln mit heißem Chloroform wurde das Acetylphenylhydrazin (3 *g*) vom Phenylsemicarbazid getrennt (5·9 *g*). In der Gesamtausbeute (8·9 *g*) waren somit 66·1% Semicarbazid enthalten. Um die gemachten Beobachtungen bezüglich des Einflusses der Temperatur über-

sichtlich zur Darstellung zu bringen, sind diese drei Versuche in einer Tabelle zusammengefaßt worden.

	Harnstoff	Wasser	Phenylhydrazin	50prozentige Essigsäure	Temperatur der Reaktionsflüssigkeit	Gesamtausbeute	Acetylphenylhydrazin	Phenylsemicarbazid
10.	5 *g*	50 *g*	10 *cm*³	12 *g*	91 bis 92°	5·0 *g*	5·0 *g*	—
11.	5	50	10	12	99 °	5·3	2·2	3·1 *g*
4.	5	50	10	12	106·5°	8·9	3·0	5·9

Sämtlichen Versuchen war bisher die von Jaffé eingehaltene Erwärmungsdauer (3 Stunden) zu Grunde gelegt worden. Die Grenze der Reaktion ist aber dabei noch nicht erreicht.

Versuch 12: Erwärmt man das Filtrat des Reaktionsgemisches (Mengen wie bei Versuch 4), welches nach dreistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade 5·1 *g* Acetylphenylhydrazin geliefert hatte, weitere 3 Stunden, so scheidet sich noch Acetylphenylhydrazin (1·6 *g*) ab. Die Verdünnung der Essigsäure ist nun so groß, daß sie das Phenylhydrazin nicht mehr zu acetylieren vermag; erwärmt man nun das nach der zweiten Abscheidung von Acetylphenylhydrazin erhaltene Filtrat noch 3 Stunden auf dem Wasserbade, so reagiert nun der Harnstoff mit dem Phenylhydrazin unter Bildung von Phenylsemicarbazid (1·3 *g*).

Es erübrigte noch festzustellen, ob sich nicht in der Reaktionsflüssigkeit das entstandene Acetylphenylhydrazin mit dem Harnstoff zu Semicarbazid, beziehungsweise das Semicarbazid mit der Essigsäure zu Acetylphenylhydrazin umsetzt. Zu diesem Zwecke wurden zwei Versuche ausgeführt:

7·5 *g* Acetylphenylhydrazin, 2·5 *g* Harnstoff und 25 *g* Wasser wurden 3 Stunden gekocht; nach dem Erkalten schied sich wieder das unveränderte Acetylphenylhydrazin (6·7 *g*) aus. Der Schmelzpunkt lag bei 127°/129°.

7·5 *g* Phenylsemicarbazid, 6 *g* 50prozentige Essigsäure und 25 *g* Wasser wurden 3 Stunden gekocht; es wurde hier

das unverändert gebliebene Phenylsemicarbazid (6·8 *g*, Schmelzpunkt 169°/170°) zurückerhalten.

Es erfolgt somit zwischen einer wässerigen Harnstofflösung und Acetylphenylhydrazin keine Reaktion; ebenso reagiert auch das Phenylsemicarbazid nicht weiter, wenn es mit verdünnter Essigsäure gekocht wird.

Versuche mit Harn.

Bei zahlreicher Wiederholung der von Jaffé mit dem Harn von Hunden, welche mit Fleisch gefüttert wurden, ausgeführten Versuche erhielt ich bei Einhaltung von Jaffé's[1] Vorschrift (je 200 cm^3 Hundeharn mit 10 cm^3 Phenylhydrazin und 50prozentiger Essigsäure [20 cm^3] bis zur stark sauren Reaktion 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt) ausnahmslos negative Resultate. Es entstand im Harn, welcher über 4% Harnstoff (Bestimmung nach Hüfner) enthielt, weder Phenylsemicarbazid, noch — da hier die Essigsäure nur in fünfprozentiger Konzentration vorhanden war — das von mir bei den Harnstofflösungen beobachtete Acetylphenylhydrazin. Auch beim zweistündigen Erwärmen von Hundeharn mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat blieb das Phenylsemicarbazid aus. Nach dem zweistündigen Erwärmen mit Phenylhydrazin und Essigsäure auf dem Wasserbade stand der Hundeharn 2 Tage in der Kälte, doch zeigte sich keinerlei kristallinische Abscheidung, sondern nur ein geringer brauner und schmieriger Niederschlag, wie er auch von Jaffé bereits bei dem mit Phenylhydrazin und Essigsäure erwärmten Menschenharn und beim Harn von Hunden, welche gemischte Kost erhalten hatten, beobachtet worden ist. Ich versuchte nun bei dem Hundeharn mit einem Überschuß von Phenylhydrazin zu arbeiten und erwärmte zu dem Zwecke den schon einmal mit Phenylhydrazin und Essigsäure behandelten Hundeharn, der zuvor von dem schmierigen Niederschlag abfiltriert worden war, mit 10 cm^3 Phenylhydrazin abermals 3 Stunden auf dem Wasserbade. Aus der Flüssigkeit, die einige Stunden in der

[1] Z. f. physiolog. Ch., XXII (1896), 533.

Kälte gestanden war, hatten sich gelbe Kristalle in Form von kleinen Warzen an den Gefäßwänden abgesetzt. Die Krystalle wurden auf einem Filter vereinigt und mit kaltem Wasser nachgewaschen. Dieser Körper schmolz bei 169°/70° und wurde als Phenylsemicarbazid identifiziert. Die Ausbeute (Rohprodukt bei 100° getrocknet) betrug 3·2 *g*.

Hienach hatte es den Anschein, daß der Überschuß von Phenylhydrazin für die Bildung von Semicarbazid wesentlich sei; daher habe ich zur Prüfung dieser Vermutung 200 cm^3 Hundeharn sofort mit 20 cm^3 Phenylhydrazin versetzt (d. i. die gleiche Menge, welche in toto bei dem vorhergehenden Versuche angewendet worden ist), mit 50prozentiger Essigsäure (24 *g*) angesäuert und 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt; das Resultat war aber ein negatives. Daraus schloß ich, daß nicht der Überschuß an Phenylhydrazin, sondern die längere Erwärmungsdauer die Bildung des Semicarbazids bewirkt habe. Nachstehender Versuch ergab die Richtigkeit dieser Annahme: 200 cm^3 Hundeharn, 10 cm^3 Phenylhydrazin und 12 *g* 50prozentiger Essigsäure wurden 5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem die Flüssigkeit mehrere Stunden in der Kälte gestanden war, hatten sich gelbe Krystallwarzen von Phenylsemicarbazid abgeschieden. Der Schmelzpunkt lag bei 170°/1°; die Ausbeute des bei 100° getrockneten Semicarbazids betrug 3·6 *g*.

Einen weiteren Beweis, daß eine zweistündige Erwärmungsdauer auf dem Wasserbade zur Bildung von Phenylsemicarbazid bis zur Ausscheidung beim Erkalten nicht ausreiche, lieferte nachstehender Versuch: Ein schon einmal mit Phenylhydrazin und Essigsäure nach Jaffé's Vorschrift behandelter Hundeharn (200 cm^3), der kein Semicarbazid ergeben hatte, wurde ohne weiteren Zusatz noch 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte kristallisierte wieder Phenylsemicarbazid (4·5 *g*) heraus.

Bei den Versuchen, welche mit Katzenharn (über 4% Harnstoffgehalt nach Hüfner) ausgeführt wurden, erhielt ich bezüglich des Einflusses der Dauer des Erhitzens ähnliche Resultate wie beim Hundeharn. In einem einzigen Falle hatte sich schon nach zweistündigem Erwärmen von

200 cm^3 Katzenharn mit 10 cm^3 Phenylhydrazin und 20 g 50prozentiger Essigsäure Phenylsemicarbazid (3·9 g) gebildet.

Drei Versuche mit wässerigen Harnstofflösungen, in denen der Harnstoffgehalt gleich dem des Hunde- und Katzenharns (4%) war, haben gezeigt, daß mit zunehmender Erwärmungsdauer des Reaktionsgemisches die resultierende Menge an Phenylsemicarbazid steigt.

	Harnstoff	Wasser	Phenylhydrazin	50prozentige Essigsäure	Erwärmungsdauer	Ausbeute an Semicarbazid bei 100° getrocknet
1.	8 g	200 cm^3	10 cm^3	12 g	2 Stunden	0·6 g
2.	8	200	10	12	3	1·3
3.	8	200	10	12	5	5·8

Aus Menschenharn hat Jaffé das Phenylsemicarbazid nicht erhalten können; es bildet sich aber auch hier, wenn man die Einwirkungsdauer verlängert. Nach neunstündigem Erwärmen von 200 cm^3 Menschenharn mit 10 cm^3 Phenylhydrazin und 12 g 50prozentiger Essigsäure auf dem Wasserbade, erhielt ich eine krystallinische Abscheidung von Phenylsemicarbazid (4·1 g), nachdem die Flüssigkeit 20 Stunden in der Kälte gestanden war; das Filtrat wurde weitere 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und lieferte dann nach längerem Stehen noch 1·7 g Semicarbazid.[1]

Zusammenfassung der Resultate.

Wie aus dem Vorangehenden ersichtlich ist, spielen sich in der Reaktionsflüssigkeit mehrere Vorgänge ab. Vor allem ist für die Bildung des Phenylsemicarbazids die Umsetzung des

[1] Versuche, die während der Drucklegung dieser Arbeit ausgeführt wurden, haben gezeigt, daß die Grenze der Reaktion beim Erwärmen des Menschenharns mit Phenylhydrazin und Essigsäure erst nach zehnstündigem Kochen erreicht wird. Im Mittel scheiden sich dann 70% des vorhandenen Harnstoffs in Form von Phenylsemicarbazid ab.

Harnstoffs in Ammoniumcyanat nötig; das vorhandene Phenylhydrazin kann dann nach zwei Seiten hin reagieren:

1. Mit dem aus dem Harnstoff entstandenen Ammoniumcyanat und

2. mit der Essigsäure.

Je nach den eingehaltenen Versuchsbedingungen erhält man entweder praktisch nur Acetylphenylhydrazin oder nur Phenylsemicarbazid, beziehungsweise unter gewissen Verhältnissen ein Gemisch dieser beiden Körper. Die Bildung von Phenylsemicarbazid wird in wässerigen Harnstofflösungen gefördert:

1. durch Erhöhung der Temperatur,

2. durch längere Erwärmungsdauer,

3. durch Vergrößerung der Konzentration von Ammoniumcyanat, die durch eine größere Harnstoffkonzentration bedingt ist.

Arbeitet man streng nach Jaffé's Vorschrift, soweit dies die nicht ganz präzisen Angaben bezüglich der Essigsäuremenge und der Erwärmungstemperatur zulassen, so erhält man entweder Acetylphenylhydrazin oder ein Gemisch von Phenylsemicarbazid und Acetylphenylhydrazin; die Ausbeuten sind aber dann nie auch nur annähernd so groß,[1] wie die von Jaffé erhaltenen (84% und 112%[2] der theoretischen Menge, bezogen auf Harnstoff).

Was die Acetylierung des Phenylhydrazins anbelangt, so wäre zu bemerken, daß dieselbe nach dreistündiger Erwärmungsdauer auf dem Wasserbade partiell noch erreicht wird, wenn die Essigsäure siebenprozentig und in der dem Phenylhydrazin äquivalenten Menge vorhanden ist.

---

[1] Jaffé gibt die Ausbeute für das lufttrocken gewogene Phenylsemicarbazid an, während ich gewöhnlich die Menge der bei 100° getrockneten Substanz angeführt habe. Wie aber festgestellt werden konnte, beträgt der Gewichtsverlust des lufttrockenen Semicarbazids, wenn dasselbe nachher noch bei 100° getrocknet wird, nur zirka 0·2 Prozent.

[2] Diese über die theoretische hinausgehende Ausbeute dürfte darauf zurückzuführen sein, daß bei diesem Versuche ein Gemisch von Phenylsemicarbazid und Acetylphenylhydrazin vorlag.

Harnstoffreicher Hunde- und Katzenharn liefert erst nach vier- bis fünfstündigem Erwärmen mit Phenylhydrazin und Essigsäure sicher Phenylsemicarbazid; auch aus normalem Menschenharn kann man Semicarbazid erhalten, wenn man mindestens 5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Guido Goldschmiedt, der mir bei der Ausführung dieser Arbeit seine Unterstützung in Rat und Tat angedeihen ließ, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Zur Kenntnis der α-Amino-*n*-Capronsäure

von

H. Kudielka.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 11. März 1908.)

Vor ungefähr acht Jahren hat E. Fischer[1] durch Bromierung der Gärungscapronsäure nach dem Verfahren von Hell-Volhard-Zelinsky und Behandlung der entstandenen α-Brom-*n*-Capronsäure mit Ammoniak die α-Amino-*n*-Capronsäure dargestellt. In einer späteren Mitteilung beschreibt er auch deren Äthylester.[2] Es gelang ihm ferner, vereint mit Hagenbach,[3] die α-Amino-*n*-Capronsäure durch Benzoylierung und fraktionierte Krystallisation des Cinchoninsalzes des Benzoylkörpers in ihre optischaktiven Komponenten zu spalten.

Über Veranlassung des Hofrates Skraup habe ich versucht, die racemische α-Amino-*n*-Capronsäure sowie ihre optisch aktiven Komponenten genauer zu charakterisieren.

Darstellung und Eigenschaften der α-Amino-*n*-Capronsäure.

Bei den ersten Versuchen wurde zur Darstellung der Aminosäure von der Gärungscapronsäure ausgegangen. Von 50 *g* derselben (von Kahlbaum bezogen) gingen bloß 24 *g* bei 201 bis 205° über. Aus dieser Fraktion wurde die bromierte Säure dargestellt, von welcher nach mehrmaligem Fraktionieren 11 *g* bei 12 *mm* und 136° übergingen. Diese wurden nach E. Fischer's Angabe mit bei 0° gesättigtem, wässerigem

---

[1] Berl. Ber., *33*, 2381 (1900).

[2] Berl. Ber., *34*, 450 (1901).

[3] Berl. Ber., *34*, 3764 (1901).

Ammoniak auf 100° bis 110° acht Stunden erhitzt. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene Krystallmasse wog, aus Wasser umkristallisiert, 1·5 *g*. Die Mutterlaugen, bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt und dann mit dem 3- bis 4fachen Volumen 96% Alkohol versetzt, gaben 0·6 *g* Aminosäure, die abfiltrierte Lösung, mit Bleioxyd gekocht und mit Schwefelwasserstoff behandelt, endlich eine Fraktion, die nach dem Umkrystallisieren 1 *g* betrug, die Gesamtausbeute aus 50 *g* Gärungscapronsäure daher 3·1 *g* Aminosäure, d. i. von 100 Teilen Gärungscapronsäure 6 Teile Aminosäure.

0·1513 *g*, bei 100° getrocknet, gaben bei 22° C. und 748 B. 15 *cm*³ N.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3NO_2$
N	10·9	10·6

Die Substanz schmilzt, in offener Kapillare erhitzt, bei 267° unkorrigiert (nach Landolt korrigiert 275°) (Thermometersteigen von 10° in 1 Minute), in zugeschmolzener Kapillare bei 281° unkorrigiert (290° korrigiert) (Temperaturzuwachs von 9° in 1 Minute). Zum Vergleiche wurde nun der Versuch mit synthetischer, gleichfalls von Kahlbaum bezogener *n*-Capronsäure vorgenommen. 20 *g* dieser, fraktioniert, gaben 19 *g* vom Siedepunkt 205 bis 207°. Diese, bromiert, lieferten 13 *g* bromierte Säure bei 12 *mm* und 136°. Durch die Amidierung wurde an Aminosäure erhalten: I. direkt auskrystallisiert 3·0, II. durch die Alkoholfällung 1·0, III. über das Bleisalz 1·5, daher aus 100 Teilen synthetischer Capronsäure 27·5 Teile Aminosäure, während die Gärungscapronsäure nur 6% lieferte.

Eine größere Menge synthetischer *n*-Capronsäure (Kahlbaum-Präparat), 250 *g*, lieferte bei der Fraktionierung 230 *g* vom Siedepunkte 205 bis 207°. Das Bromderivat konnte diesmal vom konstanten Siedepunkt nicht erhalten werden. Nach mehrmaliger Destillation im Vakuum wurden folgende Fraktionen bromierter Säuren erhalten:

I.	7 *g*	bei 136°		und	13 *mm*
II.	110	» 136	bis 138°	»	13
III.	10	» 138	» 145	»	12
IV.	165	» 145	» 147	»	10
V.	15	höher siedende Bromsäuren			

Die Fraktion II wurde in der eben beschriebenen Weise mit Ammoniak behandelt. Die Ausbeute an Aminosäure betrug

I.....20 *g*
II..... 5·5
III..... 3

Der Schmelzpunkt änderte sich nach mehrmaligem Umkrystallisieren nicht; derselbe hängt hauptsächlich von der Dauer des Erhitzens ab. Im offenen Röhrchen schmilzt die Substanz (Temperaturzuwachs von 10° in 40 Sekunden) bei 275° korrigiert (unkorrigiert 267°); im zugeschmolzenen, hineingetaucht bei 200°, schmilzt sie in 7 Minuten bei 300° korrigiert (290° unkorrigiert), hineingetaucht bei 210°, schmilzt sie in 6 Minuten bei 308° korrigiert (297° unkorrigiert).

I. 0·16175 *g* bei 100° zur Gewichtskonstanz gebrachter Substanz gaben 0·1440 *g* Wasser und 0·3245 *g* Kohlensäure.
II. 0·1473 *g* lieferten bei 27° C. und 748 B. 14 cm^3 N.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{13}NO_2$
C	54·77	54·96
H	9·89	9·92
N	10·77	10·68

Die Fraktion IV (165 *g*), die bei der Bromierung erhalten wurde, gab, mit Ammoniak behandelt, von den früher erwähnten Fraktionen der Aminosäure

I. .....48 *g*
II. 5
III. 4

Da der Bleirückstand merklich organische Substanz zurückhält, wurde ein kleiner Teil (10 *g*) in Wasser aufgeschlemmt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat mit Silberoxyd entbromt. Nach dem Einengen krystallisierte 0·1 *g*, der ganze Bleirückstand (560 *g*) hält deshalb 5·6 *g* zurück.

Von den Fraktionen II und IV der Bromsäuren wurden demnach im ganzen 85·5 *g* Aminosäure erhalten, daher wurden von 100 Teilen synthetischer *n*-Capronsäure 37 Teile Aminosäure gewonnen. Da 100 *g* Gärungscapronsäure nur 6 Teile Aminosäure liefern, ist es trotz des geringeren Preises der Gärungssäure ökonomischer, von der synthetischen Säure auszugehen.

Die aus der Fraktion IV gewonnene Aminosäure stimmte in ihrem Schmelzpunkt mit der aus der Fraktion II hergestellten vollkommen überein.

I. 0·1675 *g* derselben, bei 100° getrocknet, gaben 0·1504 *g* Wasser und 0·3377 *g* Kohlensäure.
II. 0·1947 *g* lieferten bei 24° und 747 B. 189 cm^3 N.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{13}NO_2$
C	54·98	54·96
H	9·97	9·92
N	10·69	10·68

Die bei 23° gesättigte Lösung dieser Aminosäure, erhalten aus der Fraktion IV der Bromsäuren, enthielt in 59·1978 *g* 0·6747 *g* Substanz; es lösen daher 100 Teile Wasser bei 23° 1·15 Teile Aminosäure.

58·2108 *g* Lösung bei 23° hinterließen 0·6678 *g* Säure, in 100 Teilen 1·16.

Nach Hüfner[1] lösen bei 12° 100 Teile Wasser 2·08 Teile.

Kupfersalz der α-Amino-*n*-Capronsäure.

Durch Kochen der wässerigen Lösung der Aminosäure mit Kupferoxyd konnte die Kupferverbindung nicht erhalten werden. Die vom Kupferoxyd abfiltrierte farblose Flüssigkeit erwies sich frei von Kupfer. Hingegen fiel sofort beim Versetzen einer erwärmten gesättigten Lösung der Aminosäure mit einer gesättigten Lösung der äquivalenten Menge Kupferacetat das Kupfersalz der Säure aus. Es bildet lichtblaue

[1] Journ. f. pr. Chem., 1·6.

Blättchen. Das im Exsikkator über Chlorcalcium getrocknete Salz verlor bei 100° nichts an Gewicht.

A.[1] 0·2051 *g* Substanz gaben 0·0504 *g* CuO.
B. 0·1936 *g* » » 0·0473 *g* »

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_6H_{12}O_2N)_2Cu$
	A	*B*	
Cu	19·63	19·52	19·65

Löslichkeit:

A. 0·002 *g* Kupfersalz löst sich bei 23° in 56·924 *g* Wasser, d. i. 100 Teile Wasser lösen bei 23° 0·00351 Teile Substanz.

B. 0·00195 *g* Kupfersalz löst sich bei 27° in 53·5798 *g* Wasser, d. i. in 100 Teilen 0·00363 Teile.

Da die Analyse der Säuren, aus den Fraktionen II und IV der Bromsäuren erhalten, und ihrer Kupfersalze sowie deren Löslichkeit, desgleichen auch die Schmelzpunkte vollkommen übereinstimmend sind, so müssen sie als identisch angenommen werden. Daher kann zum Zwecke der Bereitung der Aminosäure aus der synthetischen Säure von einer genaueren Fraktionierung der bromierten Säure abgesehen werden; es genügt, die Fraktion 136 bis 147° bei 12 *mm* der Amidierung zuzuführen.

Nickelsalz. Zur Herstellung von Nickelsalz wurde kobaltfreies Nickelcarbonat in die wässerige Aminosäurelösung eingetragen und gekocht. In dem farblosen Filtrat waren mit Schwefelwasserstoff nur Spuren von Nickel nachzuweisen, wohl aber läßt sich das Salz in Form einer krystallinischen Fällung erhalten, wenn man in die gesättigte Aminosäurelösung die gesättigte Lösung der äquivalenten Menge kobaltfreien Nickelacetats einträgt und erwärmt. Es bildet grünlichblaue Blättchen. Das lufttrockene Salz verlor bei 110° nichts an Gewicht.

0·1518 *g* gaben 0·0358 *g* NiO.

[1] *A.* Aminosäure aus der Fraktion II der Bromsäuren,
B. » » » » IV » » erhalten.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_{12}O_2N)_2Ni$
Ni.....	18·57	18·45

Löslichkeit:

In 57·491 *g* Wasser lösen sich bei 27° C. 0·01075 *g* Nickelsalz, daher in 100 Teilen 0·02867 Teile.

Kobaltsalz. Das Kobaltsalz wurde in derselben Weise wie das Nickelsalz erhalten, nachdem der Versuch mit nickelfreiem Kobaltcarbonat auch hier versagt hatte. Es bildet rote Blättchen. Das lufttrockene Salz verlor bei 110° nichts an Gewicht.

0·202 *g* lieferten, bei Luftzutritt verascht und im Wasserstoffstrome reduziert, 0·0375 *g* Co.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_{12}O_2N)_2Co$
Co.....	18·5	18·5

73·1105 *g* Wasser lösen bei 22° 0·0155 *g* Kobaltsalz, daher 100 Teile Wasser 0·0212 Teile.

Methylierung der α-Amino-*n*-Capronsäure.

Die Methylierung wurde in der von Kohn[1] und Schmidt bei der Aminotrimethylessigsäure beschriebenen Weise vorgenommen. 2 *g* Aminosäure wurden in Wasser suspendiert, mit einigen Tropfen Kalilauge in Lösung gebracht und 3·2 *g* KOH und 10 *g* Jodmethyl hinzugegeben. Um das Gemenge homogen zu machen, wurde die nötige Menge Methylalkohol zugesetzt; als die alkalische Reaktion verschwand, wurde wieder etwas Kalilauge zugegeben. Diese Operation wurde so lange wiederholt, bis die alkalische Reaktion blieb. Die hierauf einige Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmte Lösung wurde mit Salzsäure schwach angesäuert und durch Schütteln mit Chlorsilber entjodet, vom Jodsilber abfiltriert und eingedampft. Der Rückstand wurde mit Alkohol zur Trennung von Chlorkalium extrahiert und die alkoholische Lösung eingedampft. Das Chlorhydrat des Betains wurde in Wasser auf-

[1] Monatshefte f. Chemie, Bd. XXVIII, 1055.

genommen, mit Tierkohle entfärbt, filtriert und mit Goldchlorid unter Salzsäurezusatz gefällt. Das Goldsalz fiel harzig aus. Das Umkrystallisieren aus Wasser war nicht möglich, da es, darin erhitzt, klebrig wurde und schmolz. Daher wurde es in Alkohol, in dem es sich leicht löste, aufgenommen, derselbe im Vakuum abgedunstet und das in Form gelber Blättchen zurückbleibende Salz durch Waschen mit Wasser von dem noch etwa anhaftenden Goldchlorid und der Salzsäure gereinigt. Die im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebrachte Substanz hatte ihren Schmelzpunkt bei 142°.

I. 0·2491 *g* gaben 0·0737 *g* Wasser und 0·1944 *g* Kohlensäure.
II. 0·261 *g* lieferten 0·0999 *g* Gold.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{20}O_2NAnCl_4$
C	21·28	21·05
H	3·29	3·31
An	38·3	38·4

Die Versuche zur Herstellung des sauren wie neutralen weinsauren Salzes der α-Amino-*n*-Capronsäure verliefen sowohl in wässeriger wie alkoholischer Lösung resultatlos. Der Rückstand der nach Digestion abgedampften Lösungen erwies sich immer als ein Gemenge, aus dem durch Alkoholextraktion die Weinsäure von der Aminosäure zu isolieren war.

Löslichkeit der optisch aktiven Komponenten der α-Amino-*n*-Capronsäure sowie der Kupfersalze derselben.

Die Trennung der α-Amino-*n*-Capronsäure in ihre optisch aktiven Komponenten wurde nach E. Fischer[1] vorgenommen.

Die Löslichkeitsbestimmung ergab:

α-Säure:

In 4·4565 Wasser lösen bei 23° 0·0776 *g* α-Säure, daher lösen 100 Teile Wasser 1·74 Teile *d*-Säure.

[1] Berl. Ber., *34*, 3764.

l-Säure:

In 6·8617 *g* Wasser lösen bei 23° 0·1198 *g* *l*-Säure, daher lösen 100 Teile Wasser 1·74 Teile *l*-Säure.

Sie zeigen demnach eine etwas größere Löslichkeit wie die racemische (in 100 Teilen Wasser mit 1·15), desgleichen auch die Kupfersalze. Diese wurden aus den reinen Säuren mittels Kupferacetat hergestellt. Bei 23° lösen sich von den Kupfersalzen der

I.

α-Säure: in Wasser 65·1694 Trockensubstanz 0·0032 *g*

daher in 100: 0·00491

l-Säure: in Wasser 61·5223 Trockensubstanz 0·0024 *g*

daher in 100: 0·00391

II.

α-Säure: in Wasser 65·9887 Trockensubstanz 0·0033 *g*

daher in 100: 0·00500

l-Säure: in Wasser 60·5564 Trockensubstanz 0·0022 *g*

daher in 100: 0·00363

III.

α-Säure: in Wasser 65·9781 Trockensubstanz 0·0032 *g*

daher in 100: 0·00485

l-Säure: in Wasser 60·6498 Trockensubstanz 0·0023 *g*

daher in 100: 0·00379

Im Mittel wurden gefunden:

α	*l*
in 100: 0·00492	in 100: 0·00377

gegenüber der racemischen:

in 100: 0·00363 Teile.

Über indigoide Farbstoffe

(I. Mitteilung)

von

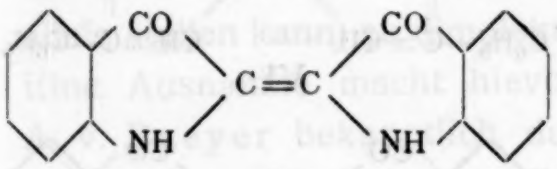
P. Friedlaender.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. März 1908.)

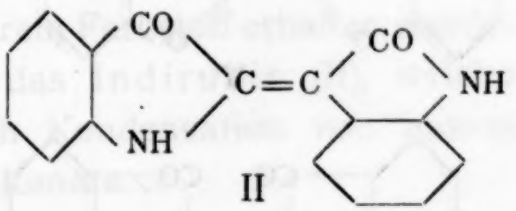
Die Bezeichnung »indigoide Farbstoffe« habe ich in einer vorläufigen Mitteilung[1] für eine Gruppe von Verbindungen vorgeschlagen, welche den farbgebenden, für Indigblau (I) und Indirubin (II) charakteristischen Atomkomplex

$$-CO\rangle C=C\langle CO-$$

als Bestandteil zweier zyklischer Atomgruppierungen enthalten, wobei die in diesen beiden Farbstoffen vorhandenen Pyrrol-,



I



II

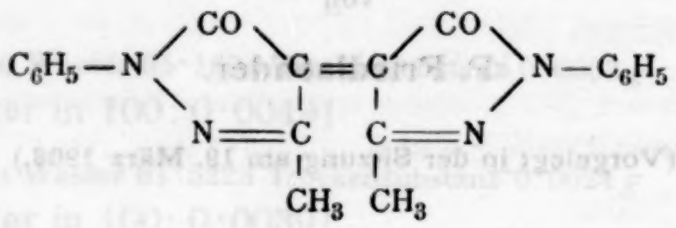
respektive Indolringe ganz oder partiell durch andere ringförmige Komplexe aliphatischer oder aromatischer Natur ersetzt sein können.

Lange Zeit blieb die Kenntnis des Verhaltens des bizyklischen Komplexes $-CO-\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-CO-$ auf das Indigblau beschränkt und dieses nahm in der Farbstoffchemie eine völlig isolierte Stellung ein; erst vor wenigen Jahren wurden noch einige andere vereinzelte Verbindungen aufgefunden, die in

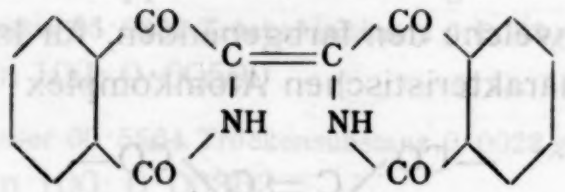
---

[1] P. Friedlaender, Ber. der Deutschen chem. Ges. *41*, 772.

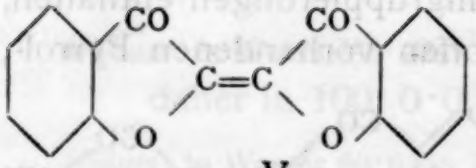
ihrem Aufbau eine gewisse Analogie besitzen; hieher gehören das Pyrazolblau (III) von L. Knorr,[1] der sogenannte Carbindigo (IV) von S. Gabriel und J. Colman[2] ein rotes Oxydationsprodukt des Ketocumarans[3] (V), ein orangerotes Oxydationsprodukt des Phenylcrotonlactons[4] (VI), ferner das orangerote Bi-Acenaphthylidenchinon (VII) von C. Graebe und Gfeller[5] und einige von C. Werner[6] beschriebene Diphenanthrylverbindungen



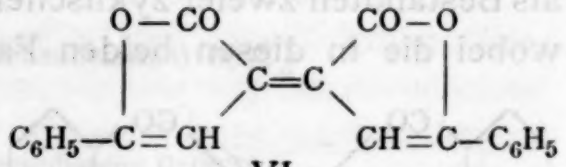
III



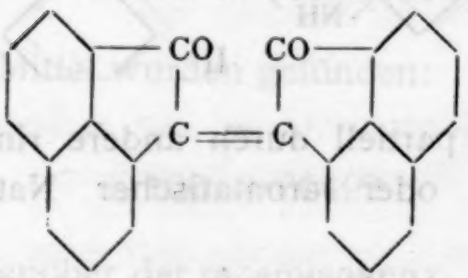
IV



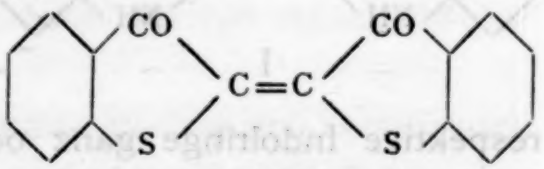
V



VI



VII



VIII

1 Liebig's Annalen, *238*, 171.

2 Ber. der Deutschen chem. Ges., *31*, 1272.

3 P. Friedlaender und J. Neudörfer, ibid., *30*, 1077; *32*, 1837.

4 J. Thiele und Sulzberger, Liebig's Annalen, *319*, 198.

5 Ibid., *276*, 18.

6 Ibid., *322*, 171.

sowie vermutlich die gefärbten Oxydationsprodukte des *p*-Methoxy-α-naphthols und des Monomethyltoluhydrochinons, die von E. Russig[1] und R. Nietzki[2] beschrieben wurden.

Zu diesen Verbindungen kommt dann noch das kürzlich von mir[3] dargestellte Thioindigorot (VIII), das an Stelle der beiden NH-Gruppen des Indigblaus zwei Schwefelatome enthält. Es ist die einzige dieser durchgängig gefärbten Substanzen, die sich wie das Indigblau als Küpenfarbstoff in der Färberei und Druckerei verwenden läßt.

Es gelang mir nun, die Zahl derartiger Körper durch die Darstellung analog zusammengesetzter Farbstoffe, die zum Teil in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten dem Indigblau sehr nahe stehen, sehr wesentlich zu vermehren. Dasselbe verliert dadurch seine isolierte Stellung noch mehr und erscheint als Spezialfall in einer Gruppe von Farbstoffen, deren Umfang dem verschiedener anderer Farbstoffgruppen kaum nachsteht und die deshalb zweckmäßig eine eigene Bezeichnung erhalten dürfte.

Die bisher dargestellten indigoiden Farbstoffe sind durchgängig symmetrisch gebaut, da sie durch Oxydation einer um zwei Wasserstoff reicheren Verbindung (Phenylmethylpyrazolon, Oxyisocarbostyril, Oxythionaphthen, Ketocumaran etc., die man unter diesem Gesichtspunkt mit dem Indoxyl in Parallele stellen kann) zu dimolekularem Farbstoff erhalten wurden. Eine Ausnahme macht hievon das Indirubin (II), welches A. v. Baeyer bekanntlich durch Kondensation von Indoxyl mit Isatin synthetisch darstellen konnte.

Verfolgt man die von mir (l. c.) wiederholt hervorgehobene Analogie des Indoxyls mit Oxythionaphthen weiter, so ließ sich mit großer Wahrscheinlichkeit erwarten, daß sich Analoga des Indirubins, in denen NH ganz oder zur Hälfte durch Schwefel ersetzt ist, darstellen lassen würden durch Kondensation von Oxythionaphthen mit Thionaphthenchinon (IX), ferner von Indoxyl mit Thionaphthenchinon (X) und von Oxythionaphthen

---

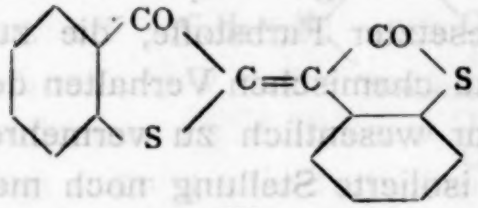
[1] Journal für prakt. Chemie (2), *62*, 53.

[2] Liebig's Annalen, *215*, 161.

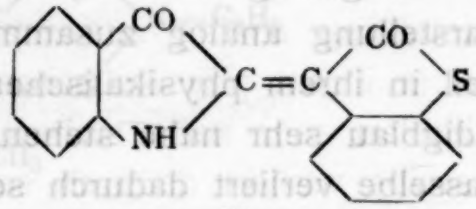
[3] Ber. der Deutschen chem. Ges., *39*, 1060; Liebig's Annalen, *351*, 390.

mit Isatin (XI). Diese in der Tat leicht erhältlichen Farbstoffe, die durch ein hervorragendes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet sind, übertreffen zum Teil das Indirubin an Beständigkeit und technischer Verwertbarkeit erheblich.

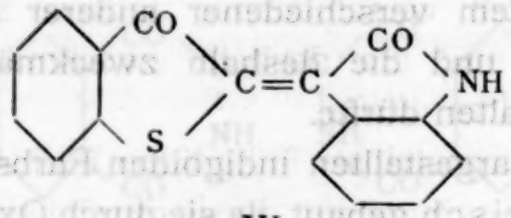
In ganz analoger Weise vereinigen sich dann sowohl Indoxyl wie Oxythionaphthen mit anderen Diketonen, worauf schon früher hingewiesen werden konnte, und ich beschreibe nachstehend die indigoiden Farbstoffe aus Acenaphthenchinon und Indoxyl, respektive Oxythionaphthen (XII, XIII).



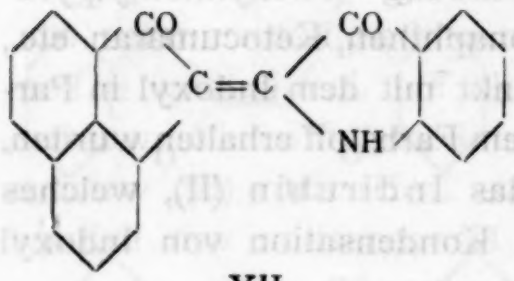
IX



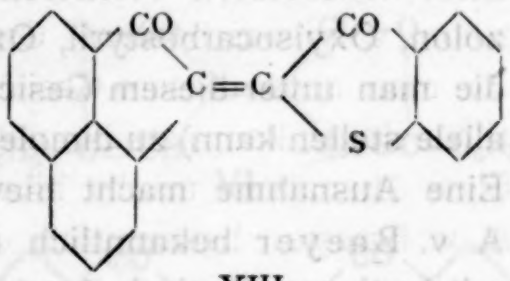
X



XI

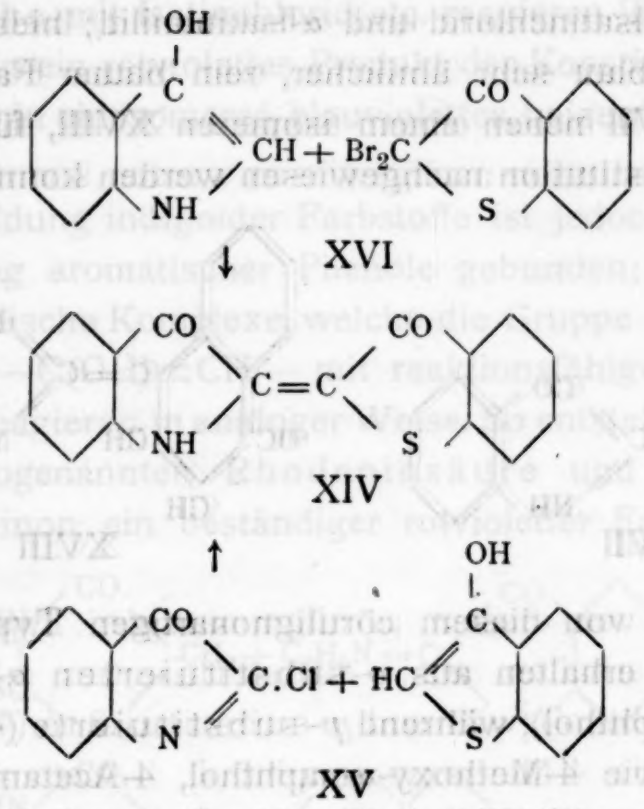


XII



XIII

Da bei obigen Kondensationen sowohl Isatin wie Thionaphthenchinon mit der CO-Gruppe 3 unter Wasserabspaltung reagiert, durfte man erwarten, durch Vereinigung von Oxythionaphthen mit 2-Anilidoisatin (α-Isatinanilid von Sandmeyer, $C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ N \end{matrix} \rangle C{-}NH.C_6H_6$) ein Anilid des Farbstoffes XI zu erhalten. Die Reaktion verläuft jedoch unerwarteterweise ganz anders; es spaltet sich Anilin ab und der entstehende blauviolette Farbstoff besitzt die Zusammensetzung eines Indigblaus, in dem nur eine NH-Gruppe durch Schwefel ersetzt ist (XIV).



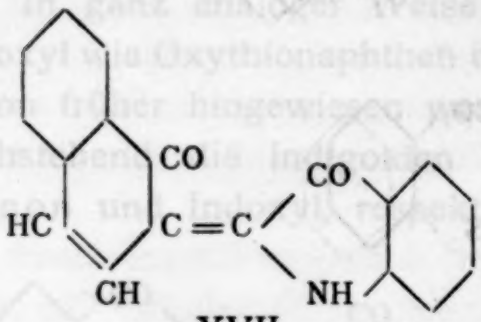
Es sind hiemit sämtliche Kombinationsmöglichkeiten erschöpft und die Farbstoffe vom Typus des Indigblaus und und Indirubins, die an Stelle einer oder beider Imidgruppen Schwefel enthalten (VIII, IX, X, XI, XIV), liegen vollzählig vor.

Derselbe Farbstoff (XIV) konnte noch nach einigen anderen Methoden erhalten werden: einmal durch Ersatz des α-Isatinanilids durch Isatinchlorid (XV), α-Isatinäther oder das sogenannte α-Thioisatin $C_6H_4 \langle \begin{matrix} CO \\ N \end{matrix} \rangle C—SH$, sodann aber auch durch Einwirkung von Dibromoxythionaphthen auf Indoxyl (XVI). Beide Reaktionen sind erweiterungsfähig und auf andere Verbindungen anwendbar. So resultiert Indigblau durch Kondensation von Isatinchlorid (-anilid etc.) auf Indoxyl und diese Synthese aus zwei Komponenten gestattet die Darstellung der bisher synthetisch unzugänglichen unsymmetrisch substituierten Indigotine.

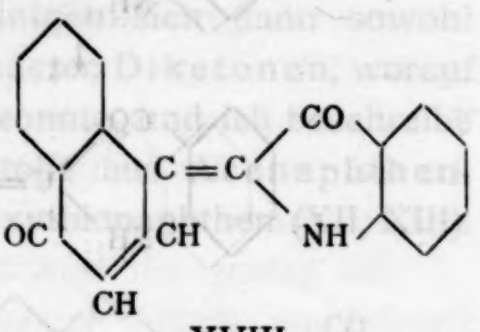
In der Zusammensetzung stärker vom Indigo abweichende Farbstoffe resultieren beim Ersatz des Oxythionaphthens durch aromatische Oxy- und Polyoxyderivate.

Im Hinblick auf die Analogie des Oxythionaphthens mit dem α-Naphthol untersuchte ich zunächst die Kondensation

desselben mit Isatinchlorid und α-Isatinanilid; hiebei entsteht ein dem Indigblau sehr ähnlicher, rein blauer Farbstoff von der Formel XVII neben einem isomeren XVIII, für den eine *p*-chinoide Konstitution nachgewiesen werden konnte.



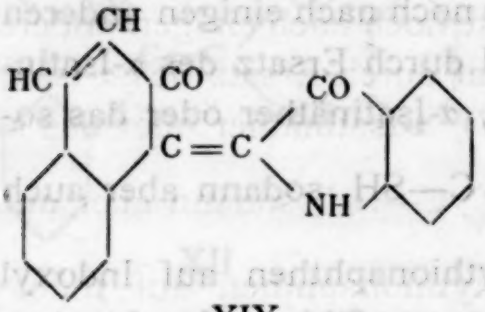
XVII



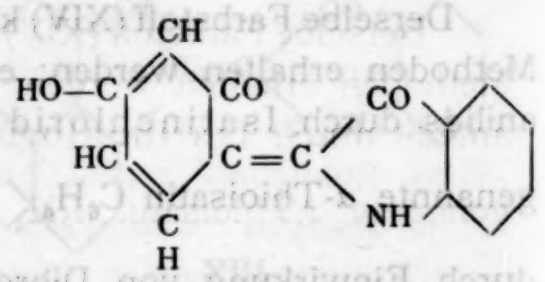
XVIII

Farbstoffe von diesem cörulignonartigen Typus wurden ausschließlich erhalten aus *o*-substituierten α-Naphtholen (2-Chlor-1-naphthol), während *p*-substituierte (4- und auch 5-) Derivate, wie 4-Methoxy-α-naphthol, 4-Acetamido-α-naphthol, ebenso ausschließlich indigoide Farbstoffe lieferten.

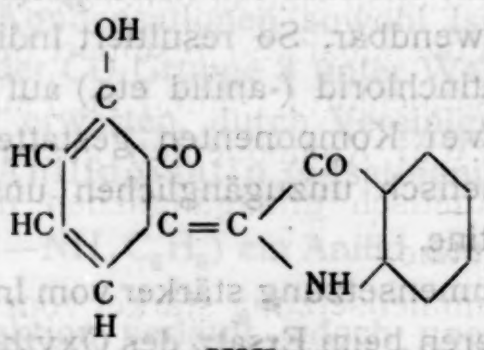
Die Reaktion ist aber keineswegs auf das α-Naphthol und dessen Derivate beschränkt; auch das β-Naphthol gibt in analoger Weise einen isomeren indigoiden Farbstoff von der Formel XIX.



XIX



XX

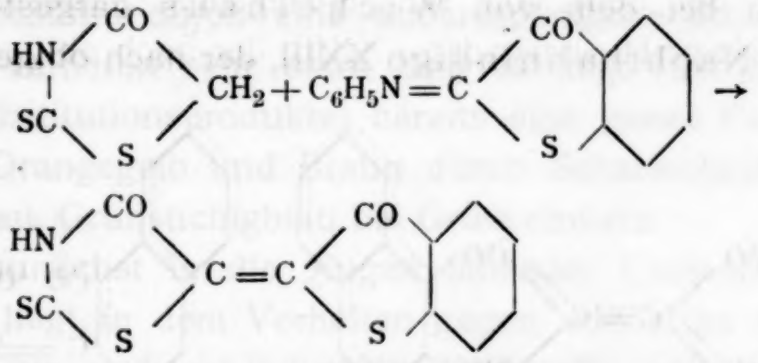


XXI

Noch größer sind die Variationsmöglichkeiten, wenn man an Stelle der Naphthole, Dioxynaphthaline etc. Phenole der

Benzolreihe mit Isatinchlorid etc. reagieren läßt. So entsteht aus Resorcin ein rotviolettes Produkt der Konstitution XX, aus Brenzkatechin ein isomeres, blauviolettes, beizenfärbendes (XXI) u. s. w.

Die Bildung indigoider Farbstoffe ist jedoch nicht an die Verarbeitung aromatischer Phenole gebunden; auch aliphatische zyklische Komplexe, welche die Gruppe —CO—CH_2—, respektive —C(OH)=CH— mit reaktionsfähigem Wasserstoff enthalten, reagieren in analoger Weise. So entsteht beispielweise aus der sogenannten Rhodaninsäure und 2-Anilidothionaphthenchinon ein beständiger rotvioletter Farbstoff (XXII),



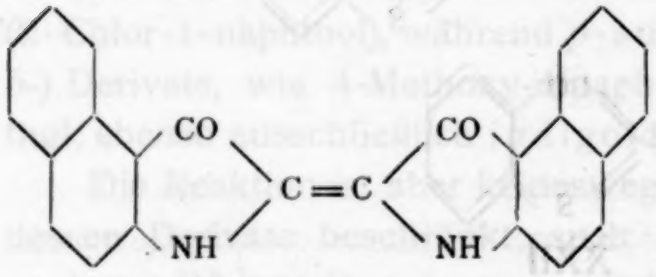
XXII

in dem eine aliphatisch-aromatisch indigoide Verbindung vorliegt, und in analoger Weise reagieren verschiedene andere Substanzen, Pyrazolon-, Pentenon- und Pyrimidinderivate, Isochinolinderivate etc., über welche in einer späteren Abhandlung berichtet werden soll.

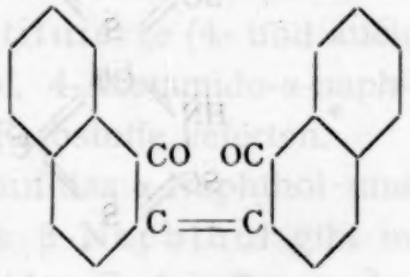
Berücksichtigt man endlich, daß sich indigoide Farbstoffe der aromatischen Reihe auch mittels α-Diketonen erhalten lassen, so ist es verständlich, daß man durch Umsetzung von aliphatischen zyklischen Diketonen (respektive deren Aniliden) oder von aliphatischen α-Halogenketoverbindungen auf die vorstehend genannten zu rein aliphatischen indigoiden Farbstoffen gelangen kann, die ein besonderes Interesse beanspruchen.

Mit Rücksicht auf die schon recht erhebliche Zahl der bereits dargestellten indigoiden Farbstoffe schien es zweckmäßig, eine Nomenklatur aufzustellen, welche gestattet, die einzelnen zum Teil recht komplizierten Verbindungen in durchsichtiger und eindeutiger Weise zu bezeichnen. Ich folge hierin

dem bereits mitgeteilten Vorschlage von P. Jacobson, nach welchem die sauerstofffreien (respektive um ein Sauerstoff ärmeren) Komponenten der Bezeichnung zu Grunde gelegt werden; die Bindungsstelle der beiden Hälften eines indigoiden Farbstoffes wird dabei in der üblichen Weise durch Zahlen angegeben. Danach wäre das »Thioindigorot« VIII als 2,2-Bis-Thionaphthenindigo, der isomere indirubinartige Farbstoff IX als 2,3-Bis-Thionaphthenindigo, XIV als 2-Indol-2-thionaphthenindigo zu bezeichnen, XVII als 2-Naphthalin-2-indolindigo, XIX als 1-Naphthalin-2-indolindigo, XX als 4-Oxybenzol-2-indolindigo etc. Eine Neubenennung ist nur erforderlich bei dem von Wichelhaus dargestellten sogenannten Naphthalinindigo XXIII, der nach obiger Nomen-



XXIII



XXIV

klatur die Bezeichnung Bis-Naphthindolindigo erhalten würde. Der Name Bis-Naphthalinindigo bleibt für den bereits dargestellten, aber noch nicht beschriebenen indigoiden Farbstoff XXIV reserviert.

Nachstehend gebe ich die Resultate der Untersuchung einer Anzahl indigoider Farbstoffe, die der Thionaphthen-, Thionaphthenindol-, Acenaphthenindol-, Acenaphthenthionaphthen-, Naphthalinindol- und Benzolindolreihe angehören, also sämtlich aromatischer Natur sind. Wie zu erwarten, stehen dieselben in ihren Eigenschaften dem Indigblau sehr viel näher als die später zu beschreibenden halb oder ganz aliphatischen.

Sie sind durchgängig schwer löslich in den gebräuchlichen niedriger siedenden Lösungsmitteln, lassen sich aus hochsiedenden, wie Nitrobenzol, Solventnaphtha etc. in schönen, meist metallglänzenden Krystallen erhalten und bei höherem Erhitzen (selbst bei gewöhnlichem Druck nur unter geringer Zersetzung) sublimieren. Die Farbe des Dampfes ist (wie

auch beim Indigo) stets rot-, respektive gelbstichiger als die der Lösung, so bei Thioindigo: Lösung blaurot — Dampf orangerot, 2-Naphthalin-2-indolindigo: Lösung rein blau — Dampf rotviolett, Acenaphthen-2-thionaphthenindigo: Lösung ponceaurot — Dampf orangegelb etc. Die Lösungen zeigen ein dem Indigblau verwandtes Absorptionsspektrum. Mit alkalischen Reduktionsmitteln, wie Natriumhydrosulfit und Soda, respektive Natronlauge u. a., geben sie alkalilösliche Leukokörper, welche in Berührung mit Luft wieder die ursprünglichen Farbstoffe regenerieren und Textilfasern in der Küpe färben.

Die Nuancen dieser Küpenfärbungen, die sich bei vielen dieser Farbstoffe durch eine außerordentliche Echtheit auszeichnen, variieren sehr stark und es liegt (mit Zuziehung einiger Substitutionsprodukte) bereits eine ganze Farbenskala vor, von Orangegelb und Braun durch Scharlachrot, Blaurot, Violett, Blau, Grünstichigblau bis Grünschwarz.

Ein zunächst in die Augen fallender Unterschied vom Indigblau liegt in dem Verhalten gegen wässerige Alkalien, von denen einige dieser indigoiden Farbstoffe (nicht alle) schon in der Kälte, zunächst ohne Veränderung gelöst (Säuren scheiden sie unverändert wieder ab), beim Erwärmen dagegen mehr oder weniger leicht unter Entfärbung vollständig zersetzt werden.

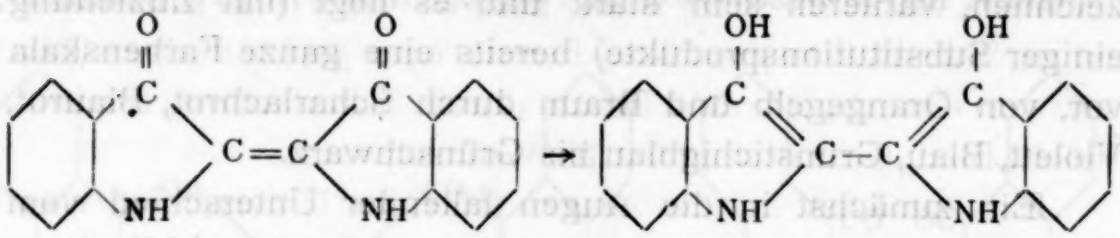
Dieser Unterschied ist jedoch nur ein gradueller. Auch Indigblau gibt bekanntlich in feiner Verteilung mit alkoholischer oder sehr konzentrierter wässeriger Natronlauge eine grün gefärbte, additionelle Natronverbindung,[1] anscheinend von der Zusammensetzung $C_{16}H_{10}N_2O_2+NaOH$, welche aber schon durch Wasser dissoziiert wird. Die hier nur geringe Neigung zur Salzbildung kann aber durch geeignete Substitution der Benzolreste sehr vermehrt werden. Indigblaudisulfosäure wird schon in wässeriger Lösung durch stärkere Natronlauge oder Kochen mit Soda erst grün, dann hellgelb gefärbt unter Bildung eines Salzes, das durch Alkohol als grüner Niederschlag abgeschieden werden kann. Beim Erhitzen mit starker

---

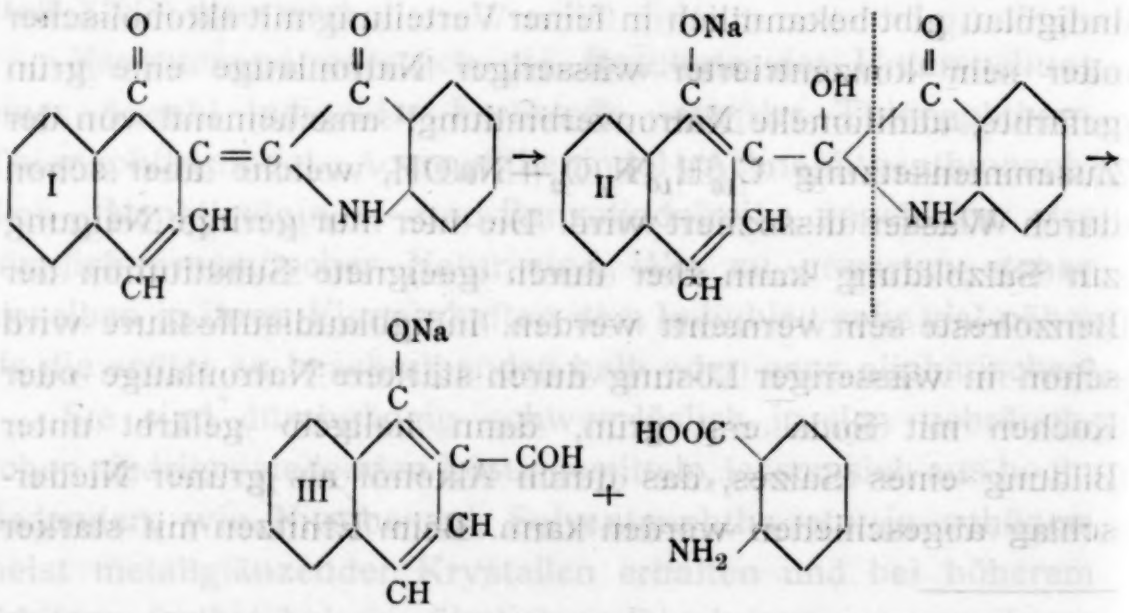
[1] Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 158625. Friedlaender, VIII, p. 442. A. Binz, l. c.

Natronlauge wird auch Indigblau zersetzt und liefert in guter Ausbeute Anthranilsäure, respektive Anilin, die bekanntlich auf diesem Wege zum ersten Male erhalten wurden.

Welche Vorgänge sind nun bei dieser Salzbildung und Zersetzung anzunehmen? A. Binz[1] hält eine Addition von NaOH an die CO-Gruppen des Indigblaus für wahrscheinlich. Ich bin geneigt, den Vorgang etwas anders zu formulieren. Der Farbkomplex des Indigos und der indigoiden Farbstoffe enthält drei konjugierte Doppelbindungen, die sich bei der Addition von H_2 unter Indigweißbildung zu zwei Doppelbindungen verschieben, weil hier die größere Affinität des Wasserstoffes zu den beiden Sauerstoffatomen orientierend wirkt:



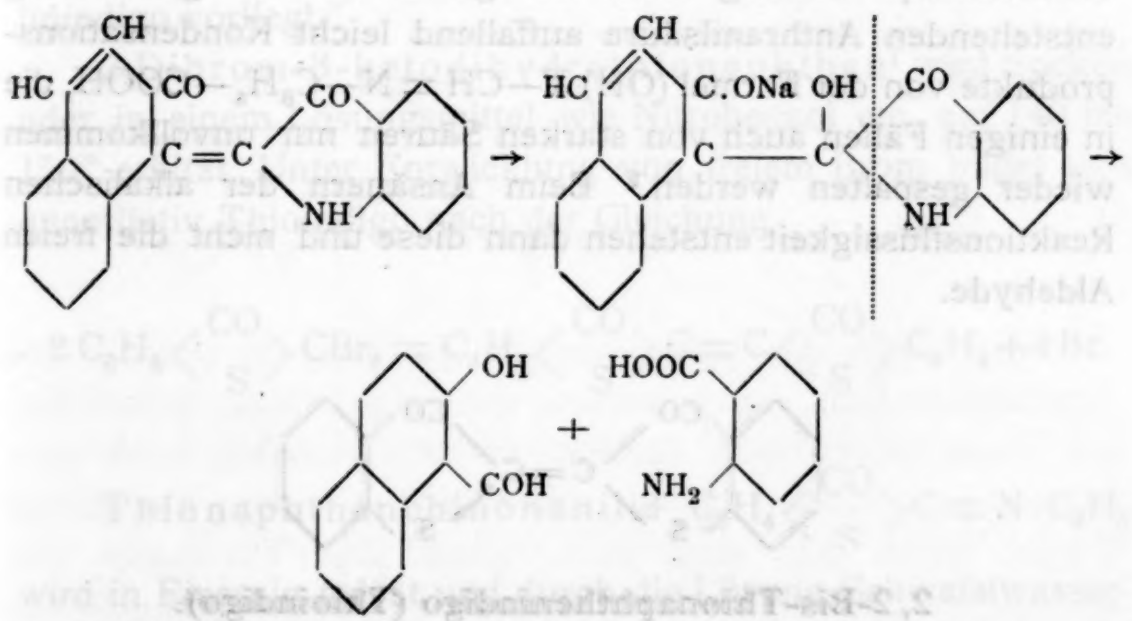
Bei der Addition von Alkalien wird aber umgekehrt die größere Affinität des Kohlenstoffes zu —OH maßgebend sein und sich beispielsweise aus 2-Naphthalin-2-indolindigo im Einklange mit den meisten von J. Thiele beobachteten Additionsvorgängen an konjugierten Doppelbindungen zunächst eine (noch gefärbte) Verbindung der Formel II bilden:



[1] A. Binz und A. Walter, Chem. Ind., *26*, 248.

Der Komplex —CO—CH=CH—CO— würde sich daher hier ganz analog verhalten wie bei den Chinonen, die bei der Addition von Wasserstoff in Hydrochinone —C.OH=CH—CH=C.OH— übergehen, bei der Einwirkung von Phenolen[1] oder Essigsäure[2] jedoch (unter Aufrichtung einer CO-Gruppe) Trioxyderivate —C.OH=CH—C(OCOCH$_3$)=C.OH—, respektive —C.OH=CH—C(OC$_6$H$_5$)=C.OH— liefern.

Eine weitere Stütze für diese Formulierung der Natronsalze indigoider Farbstoffe sehe ich in der Beobachtung, daß bei energischerer Einwirkung von Natronlauge 2-Naphthalin-2-indolindigo (sehr viel leichter als Indigblau) unter Entfärbung gespalten wird und dabei glatt in den noch nicht bekannten 1-Naphthol-2-aldehyd (III) und Anthranilsäure zerfällt. In ganz analoger Weise erhält man aus 1-Naphthalin-2-indolindigo über ein grünes Additionsprodukt 2-Naphthol-1-aldehyd und Anthranilsäure:



Die Farbstoffe aus substituierten Naphtholen liefern die entsprechend substituierten Oxynaphthaldehyde, von denen verschiedene neue nachstehend beschrieben werden, und auch die verschiedenen Benzolindolindigos erleiden dieselbe typische Spaltung; so entsteht aus 4-Methoxybenzol-2-indolindigo

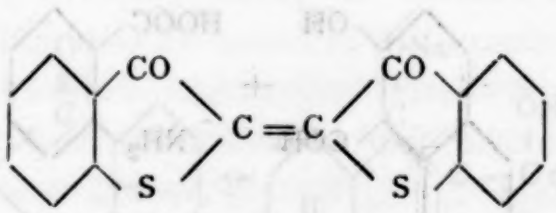
---

[1] P. Friedlaender und Blumenfeld, diese Berichte, *30*, 1464, 2563.
[2] J. Thiele, Liebig's Annalen, *311*, 341.

p-Methoxysalicylaldehyd, der bereits früher durch Methylieren von Resorcinaldehyd erhalten war.

Die Widerstandsfähigkeit der indigoiden Farbstoffe gegen Alkalien differiert ziemlich stark. Während die verschiedenen Oxy- und Dioxybenzolindolindigos, ferner 1-Naphthalin-2-indolindigo außerordentlich leicht schon von ganz verdünnter Lauge in der Kälte unter Farbenumschlag gelöst und beim Erwärmen gespalten werden, erfordert die Zersetzung des 2-Naphthalin-2-indolindigos längeres Kochen mit zehnprozentiger Lauge. Noch widerstandsfähiger ist dessen 4-Methoxyderivat. Aus Thioindigo und 2-Thionaphthen-2-indolindigo konnte kein Natronsalz erhalten werden. Indigblau selbst steht in dieser Hinsicht etwa in der Mitte zwischen Thioindigo und 2-Naphthalin-2-indolindigo.

Die Isolierung der gebildeten *o*-Oxybenzaldehyde, respektive Oxynaphthaldehyde gelingt leicht, wenn dieselben mit Wasserdampf flüchtig sind. Sie geben mit der gleichzeitig entstehenden Anthranilsäure auffallend leicht Kondensationsprodukte von der Formel $(OH)X—CH=N—C_6H_4—COOH$, die in einigen Fällen auch von starken Säuren nur unvollkommen wieder gespalten werden.[1] Beim Ansäuern der alkalischen Reaktionsflüssigkeit entstehen dann diese und nicht die freien Aldehyde.



2, 2-Bis-Thionaphthenindigo (Thioindigo).

Seit meiner letzten Publikation über diesen Farbstoff, den ich zuerst durch Einwirkung von Ferricyankalium auf eine alkalische Lösung von Oxythionaphthen erhielt, haben sich noch einige andere Bildungsreaktionen ergeben, die hier kurz angeführt seien.

---

1 Vergl. O. Dimroth und R. Zoeppritz, Ber. der Deutschen chem. Ges., *35*, 986.

Monobromoxythionaphthen[1] wird in verdünntem Alkohol gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von einem Molekül Natriumacetat versetzt. Schon in der Kälte, momentan beim Erwärmen scheidet sich Thioindigo in feinen roten Nädelchen aus. Ebenso wie Acetat wirken verschiedene andere basische Salze oder bromwasserstoffbindende Substanzen, wie Pyridin etc. Die Reaktion verläuft quantitativ nach der Gleichung

$$2\,C_6H_4\langle{}^{C.OH}_{S}\rangle C.Br = C_6H_4\langle{}^{CO}_{S}\rangle C=C\langle{}^{CO}_{S}\rangle C_6H_4 + 2\,HBr.$$

Sie ist auch deshalb von Interesse, weil sie sich auf die Naphthalinreihe ausdehnen läßt. Die farblose alkoholische Lösung von 2,4-Dibrom-α-naphthol färbt sich beim Erwärmen mit Acetat intensiv blau und scheidet einen ebenso gefärbten Niederschlag ab, in dem ein Bis-4-Brom-2-naphthalinindigo vorliegt.

2-Dibrom-3-ketodihydrothionaphthen[1] wird trocken oder in einem Lösungsmittel wie Nitrobenzol etc. auf 140 bis 150° erhitzt. Unter Entwicklung von freiem Brom bildet sich quantitativ Thioindigo nach der Gleichung

$$2\,C_6H_4\langle{}^{CO}_{S}\rangle CBr_2 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{S}\rangle C=C\langle{}^{CO}_{S}\rangle C_6H_4 + 4\,Br.$$

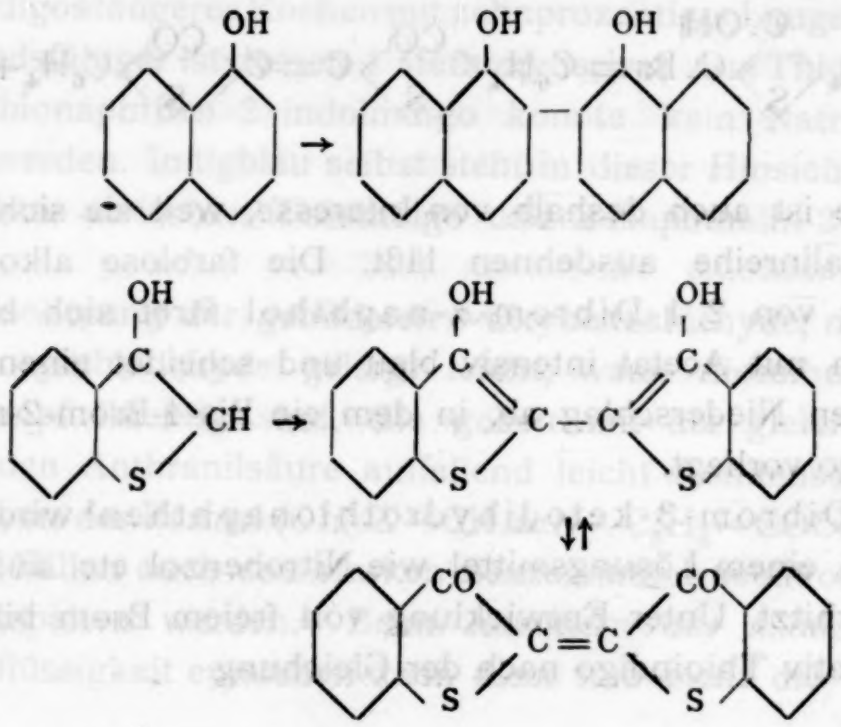
Thionaphthenchinonanilid $C_6H_4\langle{}^{CO}_{S}\rangle C=N.C_6H_5$ wird in Eisessig gelöst und durch die Lösung Schwefelwasserstoff geleitet. Thioindigo scheidet sich zusammen mit Schwefel aus. Anilin bleibt in essigsaurer Lösung.

Bei der Einwirkung von Ferricyankalium auf eine alkalische Oxythionaphthenlösung findet anscheinend eine direkte Farbstoffbildung statt. In der Tat verläuft die Oxydation aber in zwei Phasen, die sich bei Anwendung verschiedener anderer

---

[1] A. Bezdzik, P. Friedlaender und P. Koeniger, Ber. der Deutschen chem. Ges., *41*, 227.

Oxydationsmittel sehr gut auseinanderhalten lassen. Von vornherein war zu erwarten, daß sich auch hiebei das Oxythionaphthen dem α-Naphthol analog verhalten würde, welches bekanntlich durch Oxydation in ein Dinaphthol übergeführt werden kann. (Die Konstitution desselben konnte durch Überführung in β,β-Dinaphthyl mittels Zinkstaubdestillation festgestellt werden.)



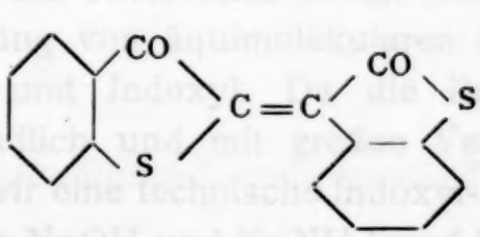
Man erhält das entsprechende dimolekulare Derivat des Oxythionaphthens, wenn man eine wässerige Lösung in der Kälte mit Eisenchloridlösung versetzt, bis der zunächst weiß ausfallende Niederschlag anfängt, sich rötlich zu färben. Denselben Körper erhält man aber auch, wenn man Thioindigo mit alkalischem Hydrosulfit reduziert und die schwach gelb gefärbte Küpe ansäuert. Die Verbindung kann daher kurz als Thioindigweiß bezeichnet werden. Dasselbe ist in Wasser fast unlöslich, ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, leicht in verdünnter Natronlauge. Die Lösung bedeckt sich an der Luft mit einer roten Blume. Konzentrierte Natronlauge fällt aus ihr ein im Überschuß ziemlich schwer lösliches Natronsalz. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht eine Diacetylverbindung, die sich auch in folgender Weise erhalten läßt. Fein verteilter Thionaphthenindigo wird in der

15- bis 20fachen Menge eines Gemisches von Essigsäureanhydrid und Eisessig verteilt und unter Zusatz kleiner Mengen Zinkstaub so lange gekocht, bis vollständige Entfärbung eingetreten ist. Schon während des Kochens scheidet sich die Hauptmenge des gebildeten Diacetylthioindigweiß in farblosen Nadeln ab, die nach dem Absaugen und Auswaschen durch Umlösen aus siedendem Xylol von etwas Zinkstaub getrennt werden. Die Verbindung krystallisiert beim Erkalten fast vollständig in langen, farblosen, diamantglänzenden Nadeln aus, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich sind. Schmelzpunkt 240°. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0·2020 *g* Substanz gaben 0·4646 *g* CO_2 und 0·0674 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_8S_2O_2(COCH_3)_2$
C	62·72	62·83
H	3·71	3·66



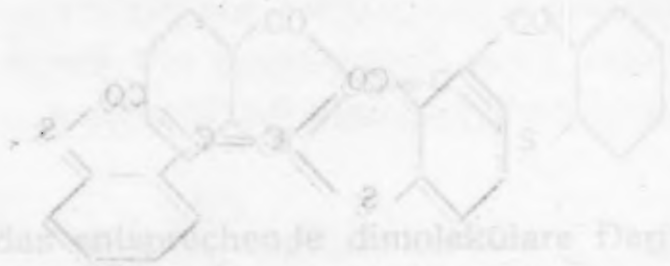
2, 3-Bis-Thionaphthenindigo (Thioindirubin).

Die Bildung dieses dem Indirubin entsprechenden Farbstoffes erfolgt quantitativ bei der Kondensation gleicher Teile Oxythionaphthen und Thionaphthenchinon in Eisessig unter Zusatz von etwas Salzsäure. Beim Erwärmen erstarrt die Lösung zu einem gallertartigen Brei sehr feiner Nadeln, die nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol und Äther aus der zirka 30fachen Menge heißen Xylols umkrystallisiert werden. Feine rote Nadeln, die bei 205 bis 207° schmelzen, bei höherem Erhitzen in orangeroten Dämpfen sublimieren und von konzentrierter Schwefelsäure gelbolive ohne Veränderung aufgenommen werden. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·2137 *g* Substanz gaben 0·5110 *g* CO_2 und 0·0542 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_8S_2O_2$
C	65·21	64·93
H	2·77	2·70



3, 3'-Bis-Thionaphthenindigo (Thioindirubin).

Die Bildung dieses dem Indirubin entsprechenden Farbstoffes erfolgt quantitativ bei der Kondensation gleicher Teile Oxythionaphthen und Thionaphthenchinon in Eisessig unter Zusatz von etwas Salzsäure. Beim Erwärmen erstarrt die Lösung zu einem gallertartigen Brei, sehr feiner Nadeln, die nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol und Äther nun der gleichen Menge heißen Xylols umkrystallisiert werden. Feine rote Nadeln, die bei 295 bis 297° schmelzen, bei höheren Erhitzen in orangeroten Dämpfen sublimieren und von konzentrierter Schwefelsäure gelblich ohne Veränderung aufgenommen werden. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

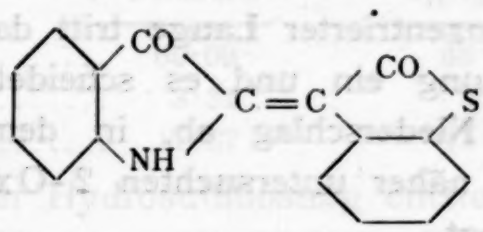
Über indigoide Farbstoffe

(II. Mitteilung)

von

A. Bezdzik und P. Friedlaender.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. März 1908.)



3-Thionaphthen-2-indolindigo.

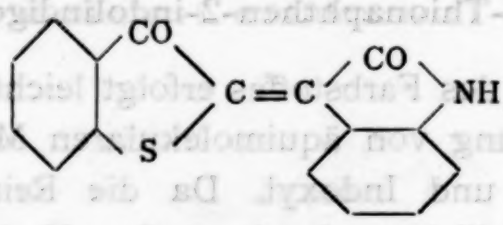
Die Bildung des Farbstoffes erfolgt leicht und quantitativ bei der Einwirkung von äquimolekularen Mengen von Thionaphthenchinon und Indoxyl. Da die Reindarstellung des letzteren umständlich und mit großen Verlusten verbunden ist, verwandten wir eine technische Indoxyl-Ätznatronschmelze (aus Phenylglycin NaOH und $NaNH_2$) und bestimmten in derselben den Indoxylgehalt durch Oxydation der verdünnten wässerigen Lösung mit Luft zu Indigblau. $13 \cdot 3\,g$ einer $20 \cdot 5$prozentigen Indoxylschmelze wurden in $50\,cm^3$ 50prozentiger Essigsäure gelöst, filtriert und mit einer Lösung von $3 \cdot 5\,g$ Thionaphthenchinon in $50\,cm^3$ Eisessig und etwas Salzsäure versetzt; der sofort krystallinisch ausfallende Farbstoff wird abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und aus Xylol umkrystallisiert. Man erhält ihn so in violettschwarzen, metallglänzenden, breiten Nadeln, die bei 247 bis 250° schmelzen und bei höherem Erhitzen fast unzersetzt sublimieren. Wenig löslich in Alkohol, Äther, Benzol, etwas leichter in heißem Xylol, Eisessig und Chloroform. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·1200 *g* Substanz lieferten 0·3057 *g* CO_2 und 0·0349 H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_9NSO_2$
C	69·48	68·81
H	3·23	3·22

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit schmutziggrüner Farbe ohne Veränderung, rauchende Schwefelsäure bildet unter Farbenumschlag nach Rotviolett eine wasserlösliche Sulfosäure, deren wässerige Lösung schon von Soda entfärbt wird, beim Ansäuern kehrt die Farbe wieder. Auch der Farbstoff selbst wird von Alkalien leicht angegriffen; Natronlauge löst ihn zunächst ohne Zersetzung mit grüner Farbe, beim Erwärmen mit konzentrierter Lauge tritt dagegen unter Entfärbung Zersetzung ein und es scheidet sich ein weißer krystallinischer Niederschlag ab, in dem das Natronsalz des noch nicht näher untersuchten 2-Oxythionaphthenaldehyds vorliegt.



2-Thionaphthen-3-indolindigo.

Der mit vorstehendem isomere Farbstoff wird in gleicher Weise durch Kondensation von Oxythionaphthen mit Isatin erhalten.

Die Vereinigung beider Komponenten erfolgt außerordentlich leicht sowohl bei Einwirkung verdünnter Alkalien wie verdünnter Säuren. Arbeitet man in Eisessiglösung und Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure, so scheidet sich beim Erwärmen der Farbstoff in roten Nädelchen aus, die zweckmäßig aus heißem Nitrobenzol umkrystallisiert und daraus in zentimeterlangen Nadeln erhalten werden können. Fast unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln (auch in der Hitze), nur hochsiedende nehmen etwas mehr auf, jedoch ist der Farbstoff auch hierin sehr viel schwerer löslich als Bis-Thionaphthenindigo oder gar 2-Thionaphthen-2-indolindigo.

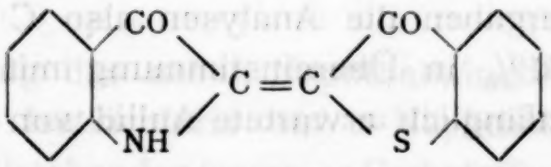
Die Farbe der Lösungen, welche keine Fluoreszenz zeigen, ist ein gelbstichiges Rosa; im Spektralapparat beobachtet man einen Streifen im Blaugrün. H_2SO_4 löst ohne Veränderung mit violettstichig-brauner Farbe, durch rauchende Schwefelsäure entsteht eine wasserlösliche rote Sulfosäure. Der Farbstoff schmilzt noch nicht bei 270°. Bei starkem Erhitzen verwandelt er sich fast ohne Zersetzung in einen orangegelben Dampf und sublimiert in langen glänzenden Nadeln.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0·1084 *g* Substanz lieferten 0·2748 *g* CO_2 und 0·0326 *g* H_2O.
0·1125 *g* Substanz lieferten 0·0939 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_9NSO_2$
C	69·09	68·81
H	3·32	3·22
S.....	11·37	11·46

Mit alkalischer Hydrosulfitlösung entsteht eine schwach gelblich gefärbte Küpe, aus der sich der Farbstoff an der Luft wieder regeneriert. Textilstoffe lassen sich daraus in sehr echten scharlachroten Nuancen anfärben. Der Farbstoff wird von der Firma Kalle & Co. als Thioindigoscharlach in den Handel gebracht.



2-Thionaphthen-2-indolindigo.

Die Bildung dieses Farbstoffes aus Indoxyl und Dibromoxythionaphthen wurde bereits beschrieben.* Bequemer erhält man ihn nach Versuchen von J. Klaber, wenn man Isatinchlorid, in Benzol gelöst, in eine Benzollösung der äquimolekularen Menge Oxythionaphthen einträgt. Es empfiehlt sich hiebei, eine Isatinchloridlösung zu benutzen, wie man sie durch direktes Erhitzen von Isatin, Phosphorpentachlorid und Benzol erhält; das in Benzol gelöst bleibende Phosphoroxychlorid befördert in diesem wie auch in anderen ähnlichen Fällen die Farbstoffbildung und wirkt als Kondensationsmittel.

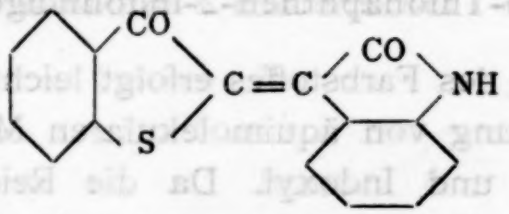
* P. Friedlaender Ber. d. deutsch. chem. Ges., *41*, 772.

0·1200 *g* Substanz lieferten 0·3057 *g* CO_2 und 0·0349 H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_9NSO_2$
C	69·48	68·81
H	3·23	3·22

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit schmutziggrüner Farbe ohne Veränderung, rauchende Schwefelsäure bildet unter Farbenumschlag nach Rotviolett eine wasserlösliche Sulfosäure, deren wässerige Lösung schon von Soda entfärbt wird, beim Ansäuern kehrt die Farbe wieder. Auch der Farbstoff selbst wird von Alkalien leicht angegriffen; Natronlauge löst ihn zunächst ohne Zersetzung mit grüner Farbe, beim Erwärmen mit konzentrierter Lauge tritt dagegen unter Entfärbung Zersetzung ein und es scheidet sich ein weißer krystallinischer Niederschlag ab, in dem das Natronsalz des noch nicht näher untersuchten 2-Oxythionaphthenaldehyds vorliegt.



2-Thionaphthen-3-indolindigo.

Der mit vorstehendem isomere Farbstoff wird in gleicher Weise durch Kondensation von Oxythionaphthen mit Isatin erhalten.

Die Vereinigung beider Komponenten erfolgt außerordentlich leicht sowohl bei Einwirkung verdünnter Alkalien wie verdünnter Säuren. Arbeitet man in Eisessiglösung und Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure, so scheidet sich beim Erwärmen der Farbstoff in roten Nädelchen aus, die zweckmäßig aus heißem Nitrobenzol umkrystallisiert und daraus in zentimeterlangen Nadeln erhalten werden können. Fast unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln (auch in der Hitze), nur hochsiedende nehmen etwas mehr auf, jedoch ist der Farbstoff auch hierin sehr viel schwerer löslich als Bis-Thionaphthenindigo oder gar 2-Thionaphthen-2-indolindigo.

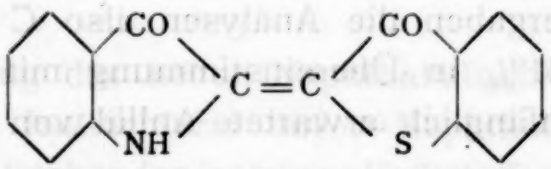
Die Farbe der Lösungen, welche keine Fluoreszenz zeigen, ist ein gelbstichiges Rosa; im Spektralapparat beobachtet man einen Streifen im Blaugrün. H_2SO_4 löst ohne Veränderung mit violettstichig-brauner Farbe, durch rauchende Schwefelsäure entsteht eine wasserlösliche rote Sulfosäure. Der Farbstoff schmilzt noch nicht bei 270°. Bei starkem Erhitzen verwandelt er sich fast ohne Zersetzung in einen orangegelben Dampf und sublimiert in langen glänzenden Nadeln.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0·1084 *g* Substanz lieferten 0·2748 *g* CO_2 und 0·0326 *g* H_2O.
0·1125 *g* Substanz lieferten 0·0939 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_9NSO_2$
C	69·09	68·81
H	3·32	3·22
S.....	11·37	11·46

Mit alkalischer Hydrosulfitlösung entsteht eine schwach gelblich gefärbte Küpe, aus der sich der Farbstoff an der Luft wieder regeneriert. Textilstoffe lassen sich daraus in sehr echten scharlachroten Nuancen anfärben. Der Farbstoff wird von der Firma Kalle & Co. als Thioindigoscharlach in den Handel gebracht.



2-Thionaphthen-2-indolindigo.

Die Bildung dieses Farbstoffes aus Indoxyl und Dibromoxythionaphthen wurde bereits beschrieben.* Bequemer erhält man ihn nach Versuchen von J. Klaber, wenn man Isatinchlorid, in Benzol gelöst, in eine Benzollösung der äquimolekularen Menge Oxythionaphthen einträgt. Es empfiehlt sich hiebei, eine Isatinchloridlösung zu benutzen, wie man sie durch direktes Erhitzen von Isatin, Phosphorpentachlorid und Benzol erhält; das in Benzol gelöst bleibende Phosphoroxychlorid befördert in diesem wie auch in anderen ähnlichen Fällen die Farbstoffbildung und wirkt als Kondensationsmittel.

* P. Friedlaender Ber. d. deutsch. chem. Ges., *41*, 772.

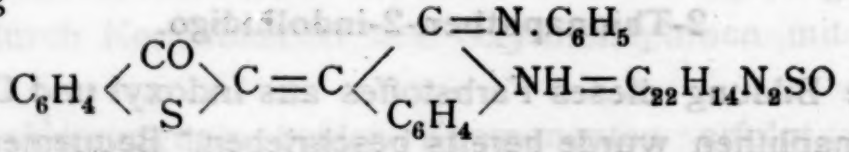
Denselben Farbstoff erhält man ferner auch aus Oxythionaphthen und α-Isatinanilid sowohl beim Erhitzen beider Komponenten in Petroleum auf höhere Temperatur, wie beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Ein Produkt dieser Provenienz wurde aus viel Eisessig umkrystallisiert, woraus es sich in feinen rotvioletten Nadeln abscheidet, und der Analyse unterworfen (J. Klaber).

0·1050 *g* Substanz lieferten 0·2641 *g* CO_2 und 0·0339 *g* H_2O.
0·1109 *g* » » 0·2798 *g* CO_2 und 0·0368 *g* H_2O.
0·1356 *g* » » 0·3437 *g* CO_2 und 0·0455 *g* H_2O.
0·1346 *g* » » 5·7 *cm*³ N bei 9·5° und 729 *mm*.
0·2186 *g* » » 9·8 *cm*³ N bei 12·5° und 720 *mm*.
0·2264 *g* » » 9·5 *cm*³ N bei 10° und 731 *mm*.
0·2228 *g* » » 0·1900 *g* $BaSO_4$ (Carius).
0·0580 *g* » » 0·0489 *g* $BaSO_4$.

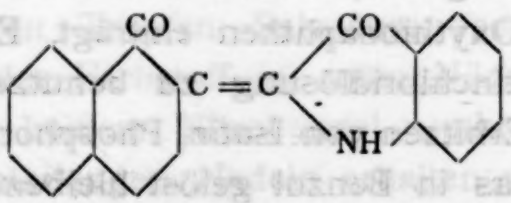
In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{16}H_9NSO_2$
C	68·57	68·71	69·12	68·81
H	3·95	3·67	2·97	3·22
N	4·87	5·03	4·83	5·02
S	11·66	11·56	—	11·47

Im Mittel ergaben die Analysen also C 68·80, H 3·53, N 4·91, S 11·61% in Übereinstimmung mit obiger Formel, während das anfänglich erwartete Anilid von der Zusammensetzung



verlangen würde: C 74·57, H 3·95, N 7·90, S 9·04%.



2-Naphthalin-2-indolindigo.

Wie bereits mitgeteilt, entsteht dieser Farbstoff bei der Einwirkung von Isatinchlorid auf α-Naphthol in Benzollösung,

jedoch bildet sich hiebei gleichzeitig ein isomeres Produkt (siehe unten). Die Reaktion verläuft einheitlich, wenn man an Stelle von Isatinchlorid α-Isatinanilid einwirken läßt, und zwar bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid. Wir verfuhren in folgender Weise.

14 *g* α-Naphthol und 22 *g* Isatinanilid wurden in 50 *cm*³ Essigsäureanhydrid gelöst und die gelbbraune Lösung einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Sie färbt sich rasch intensiv blau und erstarrt schon in der Wärme zu einem Brei feiner kupferglänzender Nädelchen, die nach dem Absaugen und Auswaschen aus Xylol umkrystallisiert wurden. Ausbeute 14·5 *g*. Der Farbstoff ist identisch mit dem aus Isatinchlorid erhaltenen, die Bildung eines isomeren konnte hiebei nicht beobachtet werden.

0·1455 *g* Substanz lieferten 0·4136 *g* CO_2 und 0·0607 *g* H_2O.
0·2368 *g* Substanz lieferten 0·6895 *g* CO_2 und 0·0843 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

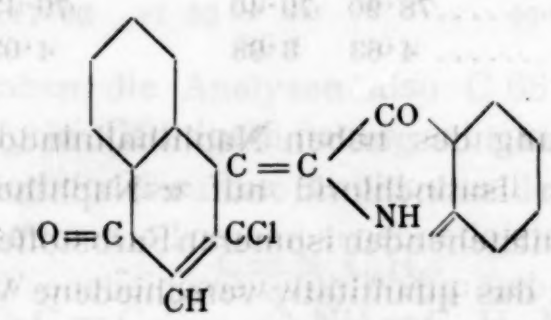
	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{11}NO_2$
C	78·90	79·40	79·12
H	4·63	3·98	4·03

Zur Isolierung des neben Naphthalinindolindigo bei der Einwirkung von Isatinchlorid auf α-Naphthol in ungefähr gleicher Menge entstehenden isomeren Farbstoffes (Formel XVIII, p. 124) läßt sich das quantitativ verschiedene Verhalten beider gegen heiße verdünnte Sodalösung benutzen. Bei kurzem Auskochen des feingepulverten Rohproduktes bleibt der indigoide Farbstoff fast vollständig zurück, während der isomere mit schwach grüner Farbe in Lösung geht und daraus durch Ansäuern des heißen Filtrats in feinen dunkelvioletten Nadeln ausgefällt wird. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man ihn in derben Prismen, die mit Kaliumpermanganat große Ähnlichkeit haben.

0·3635 *g* Substanz lieferten 1·0605 *g* CO_2 und 0·131 *g* H_2O.
0·2311 *g* » » 0·6695 *g* CO_2 und 0·0905 *g* H_2O.
0·4511 *g* » » 21·1 *cm*³ N bei 15° und 750 *mm*.

In 100 Teilen:	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{11}NO_2$
C	79·56	79·01	79·12
H	4·03	4·00	4·03
N	4·8	—	5·13

Der Farbstoff löst sich in indifferenten Lösungsmitteln (Benzolkohlenwasserstoffen, Chloroform, Äther) etwas schwerer als der indigoide mit karminroter Farbe, in Eisessig mit violetter. Die essigsaure oder alkoholische Lösung nimmt auf Zusatz von Salzsäure eine rein blaue Nuance an. Von Sodalösung wird er mit gelbstichig grüner Farbe aufgenommen und durch Säuren wieder unverändert ausgefällt. Beim Kochen mit Natronlauge tritt vollständige Zersetzung unter Gelbfärbung ein. Essigsäureanhydrid, das auf den indigoiden Farbstoff ohne Einwirkung ist, führt das *p*-Derivat beim Erwärmen, schnell namentlich nach Zusatz von etwas Natriumacetat, in eine braungelbe Acetylverbindung über, die aus Eisessig in kompakten glänzenden Nadeln krystallisiert und beim Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure unter Blaufärbung leicht zu dem ursprünglichen Farbstoff verseift wird.



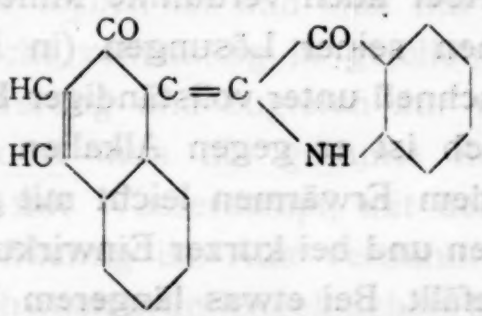
Bei der Einwirkung von Isatinchlorid auf 2-Chlor-α-naphthol, das nach der eleganten Methode von Kalle & Co.[1] leicht erhältlich ist, sind die Erscheinungen die gleichen wie beim α-Naphthol, nur ist der entstehende Farbstoff einheitlicher Natur und wird durch einmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig in millimeterdicken, messingglänzenden, dunklen Prismen erhalten, die die größte Ähnlichkeit mit der chlorfreien Verbindung besitzen. Aus 5 *g* Isatin, das durch viertelstündiges Erhitzen mit 7·2 *g* PCl_5 in 25 *cm*³ Benzol in Isatinchlorid über-

[1] D. R. P. 167458 vom 18. August 1904. Friedlaender, VIII, 164.

geführt wurde, und 7 *g* Chlornaphthol in 50 *cm*³ Benzol erhielten wir nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig 8·5 *g* reinen Farbstoffes.

0·2066 *g* Substanz lieferten 0·5342 *g* CO_2 und 0·0619 *g* H_2O.
0·2133 *g* Substanz lieferten 0·0985 *g* AgCl.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{10}NO_2Cl$
C	70·54	70·24
H	3·33	3·25
Cl	11·43	11·54



1-Naphthalin-2-indolindigo.

Zur Darstellung verfährt man wie bei Überführung des α-Naphthols in den isomeren Farbstoff.[1] 5 *g* Isatin wurden durch Erwärmen mit 7·2 *g* Phosphorchlorid in 25 *cm*³ Benzol in Isatinchlorid übergeführt und die Lösung desselben in eine kalte Lösung von 5 *g* β-Naphthol in 100 *cm*³ Benzol unter Umrühren eingetragen. Nach wenigen Minuten hat sich der gebildete Farbstoff in krystallinischer Form abgeschieden; er wird sofort abgesaugt, ausgewaschen und aus heißem Xylol umkrystallisiert (Ausbeute 6·5 *g*). Man erhält so schwarzviolette, glänzende, kompakte Nadeln, die bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

0·182 *g* Substanz gaben 0·528 *g* CO_2 und 0·0632 *g* H_2O.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{11}NO_2$
C	79·12	79·12
H	3·86	4·03

[1] Vermeidet aber wegen der Säureempfindlichkeit höhere Temperatur und längere Digestion mit der HCl-haltigen Benzollösung.

Der Farbstoff ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Hitze reichlich löslich mit trüb grünstichig-blauer Nuance. Das Spektrum zeigt einen nach Rot wie nach Grün ziemlich scharf begrenzten, breiten Absorptionsstreifen von Orange bis Gelbgrün. Gegen chemische Reagentien ist er weit empfindlicher als das isomere α-Naphtholderivat. Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte zunächst unverändert mit intensiv grünstichig-blauer, nicht sehr reiner Nuance, die auf Zusatz von etwas rauchender Schwefelsäure nach Braunrot umschlägt. Der Farbstoff wird hiebei ohne Bildung eines Sulfoderivats vollständig zerstört. Aber auch verdünnte Mineralsäuren spalten ihn beim Erwärmen seiner Lösungen (in Eisessig) oder in feiner Verteilung schnell unter vollständiger Entfärbung; kaum weniger empfindlich ist er gegen Alkalien. Von Sodalösung wird er bei gelindem Erwärmen leicht mit gelbstichig-grüner Farbe aufgenommen und bei kurzer Einwirkung durch Säuren unverändert ausgefällt. Bei etwas längerem Erhitzen tritt die nachstehend beschriebene Zersetzung ein.

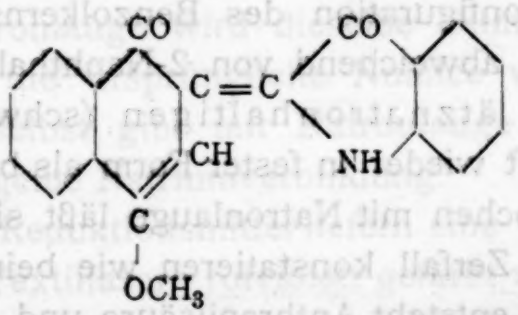
Spaltung des 1- und 2-Naphthalin-2-indolindigos.

Erwärmt man 1-Naphthalin-2-indolindigo mit zirka 10 bis 15 Teilen zehnprozentiger Natronlauge, bis die zunächst grüne Lösung hellgelb geworden ist und beim Ansäuern keinen Farbstoff mehr abscheidet, so erstarrt sie beim Erkalten zu einem Brei silberglänzender, fast farbloser Blättchen, die abgesaugt und mit etwas zehnprozentiger Natronlauge, in der sie fast unlöslich sind, ausgewaschen werden. (Im Filtrat befindet sich Anthranilsäure, die durch ihre charakteristischen Reaktionen als solche identifiziert wurde.) Von Wasser werden sie leicht aufgenommen; Säuren fällen aus der fast ungefärbten Lösung einen Niederschlag, der aus verdünnter Essigsäure in langen gelblichen Nadeln krystallisiert. Fast unlöslich in Wasser, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Schmelzpunkt 82°. Das Verhalten gegen Phenylhydrazin und Eisenchlorid (Braunfärbung der alkoholischen Lösung) läßt die Verbindung als mit dem bereits bekannten β-Naphthol-1-aldehyd identisch erscheinen. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0·1558 *g* Substanz lieferten 0·4354 *g* CO_2 und 0·0601 *g* H_2O.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_8O_2$
C	76·21	76·74
H	4·20	4·64

Behandelt man den 2-Naphthalin-2-indolindigo in der gleichen Weise mit Natronlauge, so spaltet er sich unter denselben Erscheinungen wie der isomere Farbstoff in Anthranilsäure und α-Naphthol-2-aldehyd, dessen Natriumsalz aber wesentlich leichter löslich ist und sich nur bei größerer Konzentration und nicht vollständig in gelblichen Krystallen abscheidet. Zur Isolierung und zugleich zur völligen Reinigung des Aldehyds säuert man die gesamte Reaktionsflüssigkeit an und destilliert mit Wasserdampf, mit dem die Verbindung ziemlich schwer flüchtig ist. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert sie in schwach grünlichgelblichen, langen, kompakten Nadeln vom Schmelzpunkt 59°, die, in Wasser unlöslich, von den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden. Die Anwesenheit einer Aldehydgruppe ergibt sich aus der Bildung einer schwer löslichen Phenylhydrazinverbindung (beim Erwärmen in essigsaurer Lösung), die einer Hydroxylgruppe aus der Löslichkeit in Alkalien und der Methylierbarkeit mit Dimethylsulfat, wobei ein bisulfitlöslicher Methoxynaphthaldehyd resultiert. Die Verbindung besitzt im Gegensatz zu dem isomeren 1,4-Oxynaphthaldehyd einen angenehmen, an Zimt erinnernden Geruch.



4-Methoxy-2-naphthalin-2-indolindigo.

Wie α-Naphthol reagiert mit α-Isatinanilid auch sein *p*-Methoxyderivat, Monomethyl-1,4-dioxynaphthalin, das

wir aus 1, 4-Dioxynaphthalin nach der bequemen Methode der Badischen Anilin- und Sodafabrik[1] durch Stehenlassen der salzsäurehaltigen methylalkoholischen Lösung darstellten. Beim Erwärmen desselben mit Isatinanilid in der $2^1/_2$fachen Menge Essigsäureanhydrid erfolgt die Vereinigung sehr schnell und der Farbstoff scheidet sich in feinen Nadeln aus, die nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol und Äther aus Solventnaphtha umkrystallisiert werden.

0·1500 *g* Substanz lieferten 0·4112 *g* CO_2 und 0·0587 *g* H_2O.

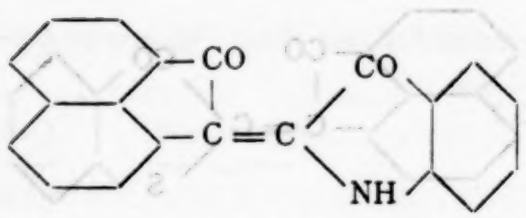
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{13}NO_3$
C	74·77	75·24
H	4·35	4·29

Große, stark glänzende, blauschwarze, flache Nadeln, sehr schwer löslich in Ligroin, Alkohol und Äther, etwas leichter in heißem Eisessig, Chloroform und Benzolkohlenwasserstoffen. Die Nuance der Lösungen ist reiner blau und etwas grünstichiger als die des 2-Naphthalin-2-indolindigos. Konzentrierte Schwefelsäure löst ohne Veränderung mit dunkelgrüner Farbe; Sulfurierung tritt auch beim Erwärmen nicht ein. Gegen Alkalien ist der Farbstoff widerstandsfähiger als der nicht methoxylierte und wird erst von starker Natronlauge in der Hitze gelöst.

Die Anwesenheit einer Methoxylgruppe vermehrt hier (wie auch in anderen Fällen, z. B. beim Cörulignon) die Stabilität der chinoiden Konfiguration des Benzolkerns. Infolgedessen scheidet er sich, abweichend von 2-Naphthalin-2-indolindigo, auch aus seiner ätznatronhaltigen (schwach hellgelben) Küpe an der Luft wieder in fester Form als blaue Blume aus. Bei längerem Kochen mit Natronlauge läßt sich jedoch auch hier der gleiche Zerfall konstatieren wie beim 2-Naphthalin-2-indolindigo; es entsteht Anthranilsäure und der mit Wasserdampf flüchtige 1-Oxy-4-methoxy-2-naphthaldehyd.

[1] D. R. P. 173730 vom 9. September 1905. Friedlaender, VIII, 165.



Acenaphthenindolindigo.

Die Vereinigung von Indoxyl mit Acenaphthenchinon erfolgt leicht und glatt. Es genügt, die eisessigsauren Lösungen beider Komponenten in der Hitze zusammenzugießen. Der Farbstoff scheidet sich dabei in quantitativer Ausbeute krystallisiert aus und bedarf zur völligen Reinigung nur eines einmaligen Umkrystallisierens aus heißem Xylol oder Eisessig. Man erhält ihn daraus in feinen kupferglänzenden Nadeln.

0·1594 *g* Substanz lieferten 0·4726 *g* CO_2 und 0·0564 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

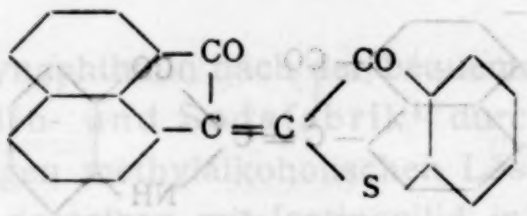
	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{11}NO_2$
C	80·85	80·47
H	3·93	3·70

Löslichkeit: Sehr schwer löslich in Äther, Ligroin, Alkohol, die nur eine schwache bläulichrosarote Färbung annehmen, etwas leichter in Chloroform und Eisessig in der Hitze, sowie namentlich in Benzolkohlenwasserstoffen.

Die Lösungen zeigen eine rotviolette Nuance. Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte gelbstichig-grün, beim Erwärmen schlägt die Nuance nach Blau um, unter Bildung einer in verdünnter Schwefelsäure schwerlöslichen Sulfosäure, die sich in Wasser mit rotvioletter Farbe löst. Auf Zusatz überschüssiger Natronlauge wird dieselbe beim Erwärmen gelb, Säuren stellen die ursprüngliche Nuance wieder her. Auch der Farbstoff selbst gibt mit Natronlauge in Alkohol eine regenerierbare gelbe Natriumverbindung.

Alkalische Reduktionsmittel liefern eine schwach gefärbte Küpe, aus der Textilfasern rotviolett gefärbt werden.

Beim Erhitzen verwandelt sich der Farbstoff unter geringer Zersetzung und vorherigem Schmelzen in einen rötlich orange gefärbten Dampf.



Acenaphthen-thionaphthenindigo.

Äquimolekulare Mengen von Oxythionaphthen und Acenaphthenchinon wurden heiß in der zirka 20fachen Menge Eisessig gelöst und mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt. Der Farbstoff scheidet sich schon in der Hitze fast vollständig als gelbroter krystallinischer Niederschlag ab, der heiß abgesaugt und mit Alkohol und Äther ausgewaschen wird (Ausbeute: 6 *g* aus 3 *g* C_8H_6SO und 3·65 *g* $C_{12}H_8O_2$).

0·1141 *g* Substanz lieferten 0·322 *g* CO_2 und 0·0374 *g* H_2O.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{12}SO_2$
C	76·95	76·43
H	3·63	3·18

Der Farbstoff ist in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig in der Kälte fast unlöslich, schwer löslich in heißem Xylol. Aus Nitrobenzol wird er in langen, glänzenden, ziegelroten Nadeln erhalten, die sich bei starkem Erhitzen fast ohne Zersetzung in einen gelbstichig orangeroten Dampf verwandeln. Konzentrierte Schwefelsäure löst ohne Veränderung mit dunkelgrüner Farbe. Alkalische Reduktionsmittel liefern eine gelblich gefärbte Küpe, aus der sich Textilfasern rot färben lassen.

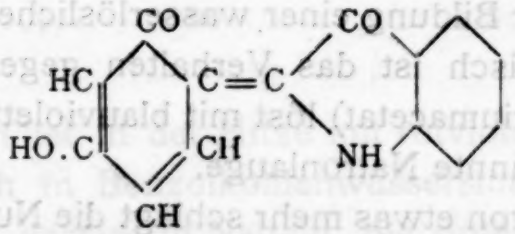
Über indigoide Farbstoffe

(III. Mitteilung)

von

P. Friedlaender und **R. Schuloff.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. März 1908.)



4-Oxybenzol-2-indolindigo.

Trägt man eine aus 5 *g* Isatin und 7·2 *g* PCl_5 in 50 *cm*³ Benzol bereitete Lösung von Isatinchlorid unter Umrühren in eine lauwarme Lösung von 5 bis 6 *g* Resorcin in zirka 300 *cm*³ Benzol, so scheidet sich ein harziger, dunkler Niederschlag aus, der nach dem Abgießen des Benzols und wiederholtem Auskochen mit Wasser pulvrig zerfällt und nach dem Absaugen und Auswaschen mit wenig Alkohol ausgekocht wurde. Zur völligen Reinigung löst man in der ausreichenden Menge siedenden Alkohols und engt die Lösung auf zirka ein Fünftel des Volums schnell ein. Beim Stehenlassen erfolgt eine reichliche Krystallisation bronzeglänzender, dunkelvioletter Nädelchen des reinen Farbstoffs.

0·1665 *g* Substanz = 0·4273 *g* CO_2 und 0·0589 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{14}H_9NO_3$	Gefunden
C	70·29	69·99
H	3·76	3·94

0·1499 *g* Substanz lieferten 7·6 *cm*³ N bei 746 *mm* und 19° C.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
N.....	5·71	5·88

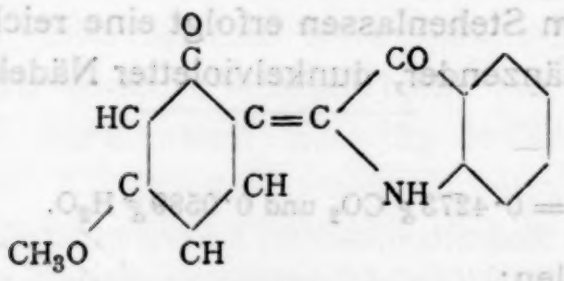
Oxybenzolindigo löst sich mit violetter Farbe ziemlich leicht in Alkohol, Eisessig, Essigäther und Äther, mit rotvioletter Farbe in Benzolkohlenwasserstoffen und krystallisiert daraus zweckmäßig nach dem Einengen, da die Löslichkeit in der Hitze nicht wesentlich größer ist als in der Kälte, in kompakten Nadeln wieder aus. In Wasser und Ligroin ist er fast unlöslich, leicht dagegen in heißem Nitrobenzol. Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte violett, beim Erwärmen wird die Nuance rotstichiger unter Bildung einer wasserlöslichen Sulfosäure.

Charakteristisch ist das Verhalten gegen Alkalien. Soda (schwieriger Natriumacetat) löst mit blauvioletter Farbe, ebenso sehr wenig verdünnte Natronlauge.

Bei Zusatz von etwas mehr schlägt die Nuance nach Hellgrünlichgelb um, kehrt aber bei starkem Verdünnen mit Wasser, besser bei Zusatz von Bicarbonat wieder und Säuren fällen den unveränderten Farbstoff in rotvioletten krystallinischen Flocken wieder aus. Beim Erwärmen mit 10% Natronlauge tritt dagegen schnell unter Braunfärbung völlige Zersetzung ein.

Die blauviolette Sodalösung wird durch Hydrosulfit hellgelb gefärbt. An der Luft kehrt die Farbe wieder.

Bei trockenem Erhitzen zersetzt sich der Farbstoff fast vollständig und nur ein minimaler Teil scheint unzersetzt zu sublimieren.



4-Methoxybenzol-2-indolindigo.

Beim Eintragen einer aus 5 *g* Isatin in oben angegebener Weise bereiteten Benzollösung von Isatinchlorid in eine kalte

Lösung von 5 *g* Resorcinmonomethyläther in 100 *cm*³ Benzol scheidet sich der entstehende Farbstoff anfangs harzig, später pulvrig krystallinisch ab und wird nach einigem Stehen abgesaugt, mit Wasser ausgekocht und aus Alkohol umkrystallisiert. Braunviolette, etwas metallglänzende feine Nädelchen, die bei 162° schmelzen und sich bei höherem Erhitzen fast unzersetzt in einen orangeroten Dampf verwandeln.

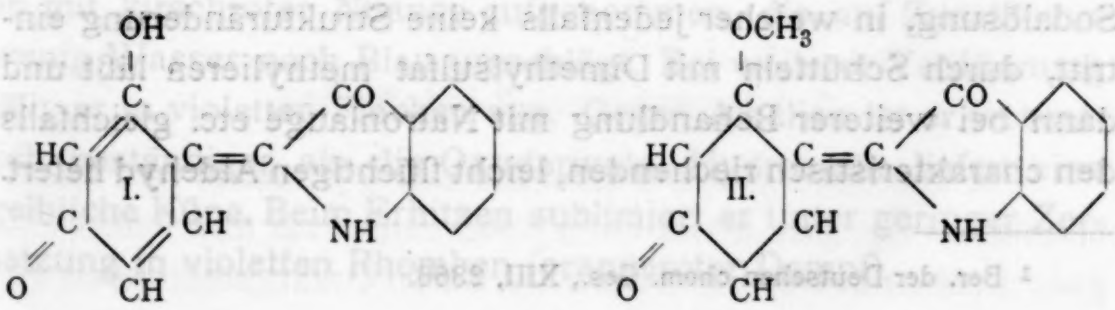
0·1436 *g* Substanz gaben 0·3763 *g* Kohlensäure und 0·0517 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{11}NO_3$
C	71·47	71·14
H	4·00	3·95

Der Farbstoff ist in der Hitze mit rotvioletter Farbe ziemlich leicht löslich in Benzolkohlenwasserstoffen und Alkohol und krystallisiert daraus in Nadeln, die unter dem Mikroskop im durchfallenden Lichte gelbbraun erscheinen. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit violetter Nuance, die etwas blaustichiger ist als die des unmethylierten Farbstoffs und beim Erwärmen unter Bildung einer Sulfosäure nach Rot umschlägt. Zum Unterschied von Oxybenzolindolindigo ist sein Methyläther in Sodalösung unlöslich, gibt aber damit auf Zusatz von Hydrosulfit eine gelb gefärbte Küpe, aus der er sich beim Schütteln mit Luft in braunen Kryställchen wieder abscheidet.

Die Berechtigung der für die Resorcinfarbstoffe gegebenen Konstitutionsformeln scheint zunächst zweifelhaft. Nach den Erfahrungen beim α-Naphthol war es nicht ausgeschlossen, daß sich auch hier *p*-chinoide Farbstoffe von folgender Struktur bilden würden:



und wir lassen es dahingestellt, ob solche isomere vielleicht in den Mutterlaugen neben den oben beschriebenen vorhanden sind. Letztere sind jedoch aus folgenden Gründen als indigoid aufzufassen: Bei der Einwirkung von verdünnter Natronlauge geht auch der Monomethylresorcinfarbstoff zunächst ohne Zersetzung mit hellgelber Farbe in Lösung, beim Erwärmen tritt allmählich Aufspaltung ein und nach dem Ansäuern läßt sich durch Destillation im Dampfstrom ein mit Wasserdampf sehr leicht flüchtiger Aldehyd isolieren, der sich aus warmem Wasser in zentimeterlangen flachen Nadeln abscheidet, in Alkalien mit gelblicher Farbe, in Bisulfit farblos löslich ist, von Eisenchlorid in wässeriger Lösung braunviolett gefärbt wird und einen sehr charakteristischen angenehmen, an Vanillin und *p*-Methoxybenzaldehyd erinnernden Geruch besitzt. Der Schmelzpunkt wurde bei 41° gefunden.

Diese Eigenschaften stimmen bis auf den Schmelzpunkt, der von F. Tiemann und Parisius[1] zu 62 bis 63° angegeben wurde, mit denen des *p*-Methoxy-*o*-oxybenzaldehyds überein.

Wir überzeugten uns jedoch, daß diese Angabe auf einem Irrtum beruht. Ein durch geeignetes Methylieren von Resorcylaldehyd dargestelltes Produkt schmolz ebenfalls bei 41°, desgleichen Mischungen beider Präparate, die sich auch sonst völlig gleich verhielten.

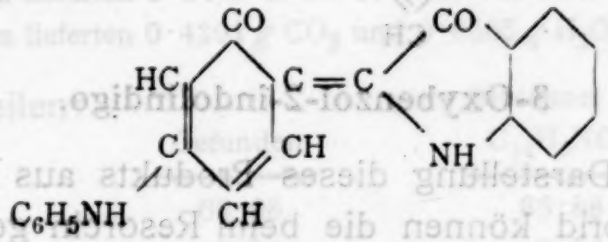
Der isomere *p*-Oxy-*o*-methoxybenzaldehyd schmilzt bei 153°, ist mit Wasserdampf nicht flüchtig und besitzt keinen ausgeprägten Geruch. Letzterer hätte sich aber durch Aufspaltung eines chinoiden Farbstoffes der Formel II bilden müssen. Dem Farbstoff aus Resorcinmonomethyläther kommt daher eine indigoide Struktur zu.

Die gleiche ist für das Resorcinprodukt wegen der großen Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften schon sehr wahrscheinlich. Wir fanden überdies, daß sich der Farbstoff in seiner Sodalösung, in welcher jedenfalls keine Strukturänderung eintritt, durch Schütteln mit Dimethylsulfat methylieren läßt und dann bei weiterer Behandlung mit Natronlauge etc. gleichfalls den charakteristisch riechenden, leicht flüchtigen Aldehyd liefert.

---

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., XIII, 2366.

Dieses Verhalten macht es sehr wahrscheinlich, daß auch die folgenden Farbstoffe, bei denen ein analoger Nachweis auf Schwierigkeiten stößt, als indigoide Farbstoffe aufzufassen sind.



4-Diphenylamin-2-indolindigo.

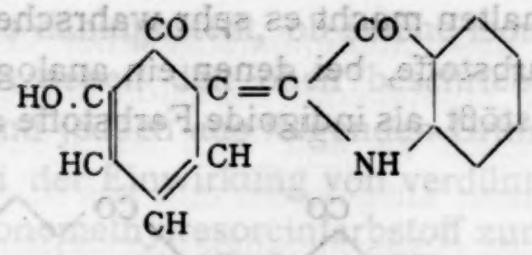
Die Darstellung des Farbstoffs erfolgt analog wie beim Resorcin und Resorcinmonomethyläther durch Zusammengeben der Benzollösungen von Isatinchlorid und *m*-Oxydiphenylamin, Der ausgeschiedene rohe Farbstoff wird zunächst durch Auskochen mit verdünnter Sodalösung von etwas Isatin befreit, mit wenig warmem Alkohol extrahiert und durch Umkrystallisieren daraus rein erhalten. Man erhält ihn so in feinen violetten Nädelchen, die bei der Analyse den erwarteten Stickstoffgehalt zeigten.

0·1182 *g* Substanz gaben 8·6 *cm*³ N bei 750 *mm* Druck und 16° Temperatur.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{20}H_{14}O_2N_2$	Gefunden
N	8·9	8·38

Der Farbstoff löst sich (in der Kälte schon) in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit blauvioletter Farbe. Die Anwesenheit eines Anilinrestes macht sich in dem Farbenumschlag nach rein Blau bemerkbar (Salzbildung), den alkoholische Lösungen auf Zusatz von etwas Salzsäure oder Schwefelsäure zeigen. Von konzentrierter Schwefelsäure wird er mit kirschroter Nuance aufgenommen, die auf Zusatz von wenig Wasser nach Blau umschlägt. Bei weiterer Verdünnung fällt er in violetten Flocken aus. Gegen Alkalien ist er wesentlich beständiger als die Oxyderivate. Hydrosulfit liefert eine gelbliche Küpe. Beim Erhitzen sublimiert er unter geringer Zersetzung in violetten Rhomben (orangeroter Dampf).



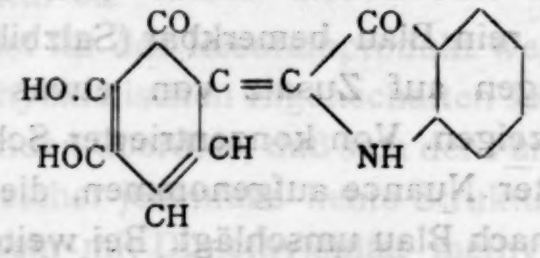
3-Oxybenzol-2-indolindigo.

Für die Darstellung dieses Produkts aus Brenzkatechin und Isatinchlorid können die beim Resorcin gemachten Vorschriften beibehalten werden. Der Farbstoff wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt und gab bei der Verbrennung die erwarteten Zahlen.

0·1441 *g* Substanz lieferten 0·3737 *g* CO_2 und 0·0503 *g* H_2O.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_9NO_3$
C	70·72	70·29
H	3·88	3·80

Er ist in Ligroin und Benzolkohlenwasserstoffen in der Kälte fast unlöslich, schwer mit karminroter Farbe in siedendem Xylol, aus dem er sich in sehr feinen violettblauen Nädelchen abscheidet. Etwas leichter löslich mit violettblauer Farbe in siedendem Eisessig und Alkohol, aus dem er in violettschwarzen Nadeln vom Schmelzpunkt zirka 245° (unter Zersetzung) krystallisiert. Konzentrierte Schwefelsäure löst violett, von Sodalösung wird er mit rein blauer Nuance aufgenommen, die auf Zusatz von Natronlauge nach grünlichgelb umschlägt. Eisen- und chromgebeizter Kattun wird kräftig grünblau angefärbt.



3, 4-Dioxybenzol-2-indolindigo.

Die Darstellung des Farbstoffs aus Pyrogallol und Isatinchlorid erfolgt genau wie beim Resorcinderivat und liefert eine gute Ausbeute. Der Farbstoff wird durch Umkrystallisieren aus

Alkohol in feinen, schwarzvioletten Nädelchen erhalten, die bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

0·1250 *g* Substanz lieferten 6·2 *cm*³ N bei 17° und 749 *mm*.
0·1771 *g* Substanz lieferten 0·4291 *g* CO_2 und 0·0565 *g* H_2O.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_9NO_9$
C	66·08	65·88
H	3·54	3·54
N	5·70	5·49

Er löst sich in Alkohol und Eisessig (in der Wärme) leicht, in Benzolkohlenwasserstoffen und Chloroform schwer mit rotvioletter Nuance. Ebenso in verdünnter Sodalösung und wenig verdünnter Natronlauge in der Kälte. Zusatz von mehr Natronlauge bewirkt einen Farbenumschlag nach Hellbräunlichgelb. Beim Kochen damit tritt völlige Zersetzung ein. Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte mit rotvioletter Farbe, die beim Erhitzen nach Kirschrot umschlägt unter Bildung einer wasserlöslichen Sulfosäure. Chrom- und eisengebeizte Baumwolle wird in blauvioletten Tönen waschecht gefärbt. Bei höherem Erhitzen sublimiert der Farbstoff in feinen Nädelchen unter Entwicklung eines orangeroten Dampfes.

Über die Zusammengehörigkeit des Cholesterins und der Cholalsäure mit dem Kampfer und dem Terpentinöl

von

Hugo Schrötter und **Richard Weitzenböck.**

Mitteilung aus dem chemischen Institut der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. April 1908.)

Wir haben jüngst in Gemeinschaft mit R. Witt nachgewiesen,[1] daß bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure und etwas Quecksilber und darauffolgendes Behandeln mit Salpetersäure sowohl aus dem Cholesterin wie aus der Cholalsäure eine sehr schön krystallisierte und gut charakterisierte Säure von der Formel $C_8H_6O_7$ entsteht, die wir Rhizocholsäure genannt haben. Weil dieselbe dreibasisch ist, wegen ihrer Eigenschaften, Beständigkeit, ihres niedrigen Wasserstoffgehaltes, haben wir als wahrscheinlichste Formulierung ihr die Konstitution als Cyklopentadienoxytricarbonsäure zugesprochen, wodurch ein wichtiges Argument für die Zusammengehörigkeit des Cholesterins und der Cholalsäure mit den Terpenen, deren Oxydationsprodukte analoge Konstitution zeigen, erbracht wäre.

Unser Bestreben war und ist nun darauf gerichtet, diese unsere Ansichten über die Konstitution der erhaltenen Säure besser zu stützen. Da wir aber dazu eine größere Menge Rhizocholsäure benötigen, deren Herstellung bei den geringen Ausbeuten und der Kostbarkeit des Ausgangsmaterials viel Zeit und Mühe erfordert, haben wir zunächst versucht, die

---

[1] Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wiss., Bd. CXVII, Jänner 1908, und Monatshefte für Chemie, 1908.

physiologisch wie chemisch wichtigste und interessanteste Tatsache, nämlich die Zusammengehörigkeit des Cholesterins und der Cholalsäure mit den Terpenen, die ja von mehreren Seiten vorausgesetzt, aber noch nicht chemisch bewiesen wurde, dadurch sicherzustellen, daß wir untersuchten, ob sich die Rhizocholsäure nicht auch bei analoger Behandlung aus dem Kampfer und dem Terpentinöl bildet. **Unsere Voraussetzung wurde nun in erfreulicher Weise bestätigt, da wir im folgenden zeigen werden, daß sowohl der Kampfer wie auch das Terpentinöl bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure und Quecksilber und nachfolgender Einwirkung von Salpetersäure Rhizocholsäure bilden.**

Oxydation des Kampfers mit konzentrierter Schwefelsäure und Quecksilber.

60 *g* Kampfer wurden in drei Portionen in einem Fraktionierkolben mit der zwanzigfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure übergossen und einige Tropfen Quecksilber hinzugefügt. Die klare gelbe Lösung färbt sich beim Erwärmen auf dem Wasserbad allmählich dunkler und wird schließlich unter Schwefeldioxydentwicklung schwarz. Das folgende Erhitzen im Metallbade muß sehr langsam und vorsichtig geschehen, da das Reaktionsprodukt durch massenhafte Kohleabscheidung bald zu einem steifen Brei erstarrt und leicht überschäumt. Im Laufe eines halben Tages wird es jedoch wieder dünnflüssig, da nun die Kohle größtenteils verbrannt ist. Nun kann man rascher mit der Temperatur in die Höhe gehen, bis weiße Dämpfe von Schwefelsäure entweichen. Nach der Abkühlung gießt man nun in kaltes Wasser und spült den Kolben damit nach.

Die so erhaltene schwarze wässerige Lösung wird vom Kohleschlamm abgesaugt und in dem seinerzeit von Schacherl angegebenen Apparat in der Wärme ausgeäthert, und zwar durch mehrere Tage. Der Ätherauszug wird abgedampft und der zurückbleibende schwarze Sirup mit konzentrierter Salpetersäure in der Wärme behandelt, wobei er sich hellbraun färbt. Nachdem die Salpetersäure durch mehrmaliges Eindampfen

unter Wasserzusatz entfernt war, erstarrt der Rückstand schließlich nach starkem Einengen zu einem Brei von feinen Nadeln, die zu großen Büscheln und Drusen vereinigt sind.

Die auf diese Weise dargestellte Säure erwies sich nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Wasser als vollkommen identisch mit der Rhizocholsäure aus Cholesterin und Cholalsäure. Sie zeigte dieselbe Krystallform, denselben Schmelzpunkt von 230° und dasselbe Verhalten der Salze, von denen das Kalksalz, das sich beim Kochen der neutralen oder essigsauren Lösung abscheidet und beim Erkalten wieder auflöst, so charakteristisch ist.

Da der Säure eine Verunreinigung äußerst hartnäckig anhaftet, die die Kohlenstoffzahl etwas hinaufdrückt, ein Umstand, den wir auch schon früher bei den Säuren aus Cholesterin und Cholalsäure beobachtet haben, wurde diesmal dieselbe zur Analyse fünfmal aus Wasser umkrystallisiert und immer wieder auf Ton abgesaugt, was zwar mit großen Verlusten verbunden ist, aber eine vollständige Reinigung herbeiführt.

Die Ausbeute betrug 2 bis 3 *g* aus 60 *g* Kampfer, welche Menge sich aber nach der Reinigung auf 0·5 *g* reduzierte.

Bei der Analyse ergab sie folgende Zahlen:

0·1510 *g* bei 105° getrockneter Substanz gaben 0·2472 *g* CO_2 und 0·0329 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Säure aus Kampfer	Rhizocholsäure aus Cholesterin und Cholalsäure, nur dreimal umkrystallisiert			Berechnet für $C_8H_6O_7$
C	44·65	44·97	45·09	44·97	44·87
H	2·44	2·39	2·02	2·39	2·83

Die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure und Quecksilber auf Terpentinöl verläuft ganz analog wie auf Kampfer, vielleicht mit dem einen Unterschied, daß die Umsetzung noch stürmischer und die resultierende Säure noch schwieriger und verlustreicher zu reinigen ist. Sie erwies sich in allen ihren Eigenschaften (Krystallform, Schmelzpunkt, Salze) mit obiger identisch. Die Ausbeuten sind aber noch schlechter,

deshalb wurde auch, da an der Identität kein Zweifel war, von einer Analyse abgesehen, und zwar schon darum, da uns nach erfolgreicher Reinigung zu wenig Substanz übriggeblieben wäre. Eine Erklärung für die noch schlechteren Ausbeuten an dem Oxydationsprodukt aus dem Terpentinöl als aus dem Kampfer ist wahrscheinlich darin zu suchen, daß der Pinenkern sich zuerst in den Kampferkern umlagern muß und dieser erst weiter oxydiert wird.

Aus den mitgeteilten Versuchen ergibt sich also mit Gewißheit, daß die von uns aus dem Cholesterin und der Cholalsäure erhaltene Rhizocholsäure ebenfalls durch dieselben Reagentien aus dem Kampfer und dem Terpentinöl entsteht und es ist deshalb, mögen unsere in der ersten Abhandlung geäußerten Ansichten über die Konstitution dieser Säure richtig oder unrichtig sein, durch chemische Argumente nachgewiesen, daß diese Körper in genetischem Zusammenhange stehen und dem Cholesterin und der Cholalsäure eine terpenartige Struktur zugrunde liegt. Dadurch ist, und darauf glauben wir ein besonderes Gewicht legen zu müssen, zum erstenmal ein Vertreter dieser Körperklasse (Terpene) unter den Aufbauprodukten des tierischen Organismus nachgewiesen.

Über substituierte Rhodaninsäuren und deren Aldehydkondensationsprodukte

(VII. Mitteilung)

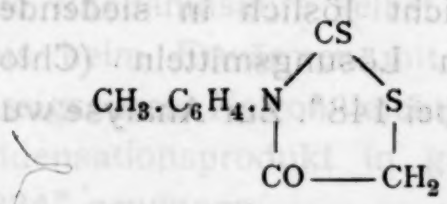
von

Rudolf Andreasch.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. April 1908.)

Im Anschlusse an die früheren Mitteilungen über diesen Gegenstand[1] wurden zur Vervollständigung der Reihe der substituierten Rhodaninsäure noch die vom *m*-Toluidin, respektive Benzylamin sich ableitenden Verbindungen dargestellt.

ν-*m*-Tolylrhodaninsäure.



Der Körper wurde wie die entsprechenden *o*- und *p*-Verbindungen durch Einwirkung von Monochloressigsäureäthylester auf das Ammoniumsalz der *m*-Tolyldithiocarbaminsäure hergestellt. Letztere Substanz wird leicht durch Mischen der molekularen Mengen von *m*-Toluidin, Schwefelkohlenstoff und wässerigen Ammoniak unter Zusatz von wenig Alkohol erhalten. Nach kurzem Stehen in der Kälte erstarrt der Kolbeninhalt zu einer weißen Krystallmasse des Ammoniumsalzes,

[1] Monatshefte für Chemie, *24*, 499; *25*, 159; *26*, 1191, 1209; *27*, 1211, 1233.

die nach dem Absaugen mit etwas Alkohol und Äther gewaschen wird. Wird die mit Alkohol überschichtete Verbindung nun mit der berechneten Menge von Äthylchloracetat versetzt, so gibt sich die beginnende Einwirkung durch die starke Erwärmung kund; zur vollständigen Umsetzung wird noch am Wasserbade unter Rückfluß erwärmt. Das Einwirkungsprodukt wird in Wasser gegossen und die Flüssigkeit samt dem ausgeschiedenen Öle mit Äther ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des letzteren hinterbleibt ein stark nach Thioglykolsäure riechendes Öl, das auch die bekannte Eisenreaktion dieser Säure zeigt; zur Entfernung derselben schüttelt man mit einer Lösung von Natriumbicarbonat, nimmt nochmals in Äther auf und destilliert denselben ab. Der anfangs ölige Rückstand erstarrte nach mehrtägigem Stehen fast vollständig. Durch Umkrystallisieren aus kochendem Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle wurde die neue Substanz in Gestalt eines grobkrystallinischen, fast weißen Pulvers erhalten, das unter dem Mikroskope dicke Säulen oder Prismen erkennen ließ. Aus den Mutterlaugen wird noch weitere Substanz erhalten, zuletzt aber verbleibt darin ein weit leichter löslicher Körper, der unten beschrieben werden soll.

Die *m*-Tolylrhodaninsäure ist in Wasser vollkommen unlöslich, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln (Chloroform, Aceton, Äther); sie schmilzt bei 148°. Zur Analyse wurde die Substanz bei 95° getrocknet.

Analyse:

I. 0·2353 *g* Substanz gaben[1] 0·460 *g* CO_2 und 0·0845 *g* H_2O.

II. 0·2518 *g* Substanz gaben 14·4 cm^3 N bei 17° und 730 *mm* Druck, entsprechend 0·01604 *g* N.

III. 0·241 *g* Substanz gaben beim Glühen mit Soda und Kaliumchlorat etc. 0·5013 *g* $BaSO_4$.

[1] Die Elementaranalysen wurden meist im offenen Rohre mit vorgelegtem Kupferoxyd und Bleichromat ausgeführt, die Substanz außerdem im Schiffchen mit Bleikaliumchromat überschichtet. Die Verbrennungsröhren müssen aber trotzdem nach etwa fünf Verbrennungen neu beschickt werden, weil danach das Kupferoxyd unwirksam geworden ist.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{10}H_9ON_4S_2$	Gefunden I	II	III
C	53·76	53·61	—	—
H	4·06	4·06	—	—
O	7·17	—	—	—
N	6·28	—	6·37	—
S	28·73	—	—	28·56
	100·00			

Der oben erwähnte leichter lösliche Körper aus den alkoholischen Mutterlaugen der Tolylrhodaninsäure bildete bei langsamem Verdunsten seiner Alkohollösung kurze, dicke, glashelle, zu kleinen Drusen zusammengelegte Prismen. Der Körper ist auch in Chloroform, Aceton und Äther leicht löslich, unlöslich in Petroläther; sein Schmelzpunkt liegt bei 77°. Dieser niedere Schmelzpunkt und die Bildungsweise des Körpers ließen vermuten, daß der der Rhodaninsäure entsprechende Ester mit offener Kette vorlag:

$$CH_3.C_6H_4.NH.CS.S.CH_2.COOC_2H_5.$$

Nach den bisherigen Erfahrungen bei ähnlichen Verbindungen mußte der Ester sich bei der Kondensation mit Aldehyden wie die Rhodaninsäure selbst verhalten; in der Tat ließ sich daraus beim Erwärmen mit *m*-Nitrobenzaldehyd, Eisessig und essigsaurem Natron leicht das weiter unten beschriebene Kondensationsprodukt in gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 234° gewinnen.

Die mit der im Vakuum getrockneten Substanz ausgeführte Verbrennung zeigte, daß der erwartete **Tolyldithiocarbaminessigsäureäthylester** vorlag.

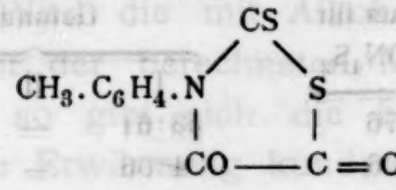
Analyse:

0·2178 *g* Substanz gaben 0·4265 *g* CO_2 und 0·1122 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{15}O_2NS_2$	Gefunden
C	53·48	53·40
H	5·62	5·76

β-Benzyliden-ν-*m*-Tolylrhodaninsäure.



Diese Verbindung wird leicht durch Erhitzen von Tolylrhodaninsäure mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzaldehyd in Eisessig erhalten. Die beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt und aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Der Körper bildete einen schwefelgelben, aus mikroskopischen Nädelchen bestehenden Krystallfilz; der Schmelzpunkt liegt bei 124°.

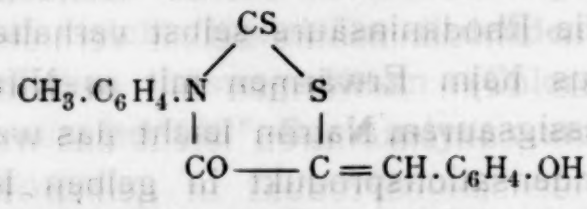
Analyse:

0·1908 *g* Substanz gaben 0·458 *g* CO_2 und 0·0718 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{17}H_{13}ONS_2$	Gefunden
C	65·55	65·46
H	4·21	4·21

β-*o*-Oxybenzyliden-ν-*m*-Tolylrhodaninsäure.



Diese Verbindung, in gleicher Weise wie die vorige mit Hilfe von Salicylaldehyd dargestellt, bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol hochgelbe Blättchen von dem Aussehen des Helianthins. Beim Erhitzen im Kapillarrohr beginnt die Substanz sich bei 190° rötlich zu färben, ist aber erst bei 220° geschmolzen.

Der Körper ist sehr leicht löslich in Aceton und heißem Alkohol, weniger in Chloroform und Äther. Mit Lauge und einigen Tropfen Alkohol übergossen, löst sich die Substanz zu einer karmoisinroten Flüssigkeit, welche offenbar das Natronsalz derselben enthält; Säurezusatz bewirkte Umschlag in Gelb und Abscheidung der unveränderten Säure.

Analyse:

0·223 *g* Substanz gaben 0·5103 *g* CO_2 und 0·08429 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{17}H_{13}O_2NS_2$	Gefunden
C	62·34	62·42
H	4·00	4·23

Als in einem Falle bei der Darstellung des Körpers wasserfreies Natriumacetat dem Eisessig zugesetzt worden war, erhielt man Krystalle von ganz anderem Aussehen. Dieselben waren kleine Schüppchen von weißlichgrauer Farbe und schmolzen bei 231°. Die Analyse bewies, daß hier eine Acetylverbindung der Oxybenzylidentolylrhodaninsäure vorlag, wohl der Konstitution

$$CH_3.C_6H_4.C_3ONS_2 = CH.C_6H_4.O.C_2H_3O.$$

Eine ähnliche Beobachtung wurde bereits früher bei der Oxybenzylidenphenylrhodaninsäure gemacht;[2] auch in diesem Falle bewirkte der Acetatzusatz eine Acetylierung der Hydroxylgruppe.

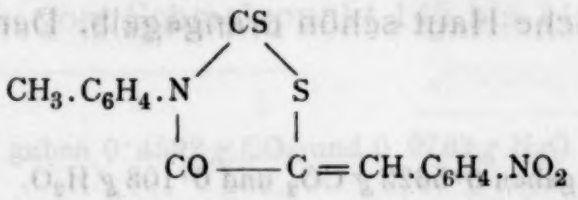
Analyse:

0·201 *g* Substanz gaben 0·454 *g* CO_2 und 0·07598 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{15}O_3NS_2$	Gefunden
C	61·75	61·59
H	4·10	4·23

β-*m*-Nitrobenzyliden-ν-*m*-Tolylrhodaninsäure.



Der Körper scheidet sich beim Erhitzen der Komponenten in Eisessig direkt aus; da derselbe sich wegen seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol aus diesem nicht umkrystallisieren ließ,

---

[1] Monatshefte für Chemie, *25*, 165.

wurde das Rohprodukt zweimal damit ausgekocht und dann direkt der Analyse unterworfen. Übrigens ist die Substanz in kochendem Chloroform, noch mehr in Eisessig in der Hitze löslich.

Der Körper stellt ein licht chromgelbes krystallinisches Pulver dar, unter dem Mikroskop aus feinen Nädelchen bestehend. Beim Erhitzen beginnt er bei 230° zu sintern und ist bei 234° vollständig geschmolzen.

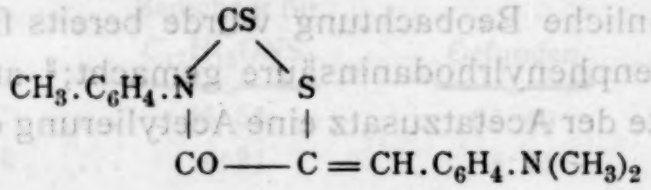
Analyse:

0·147 *g* Substanz gaben 0·3105 *g* CO_2 und 0·046 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{17}H_{12}O_3N_2S_2$	Gefunden
C	57·27	57·60
H	3·40	3·50

β-Dimethyl-*p*-Aminobenzyliden-ν-*m*-Tolylrhodaninsäure.



Das Einwirkungsprodukt der Komponenten bildet nach dem Verdampfen des Eisessigs zunächst einen dunkelroten Sirup, der beim Anreiben mit Alkohol bald krystallinisch wird. Durch Krystallisation aus Alkohol wird ein scharlachrotes krystallinisches Pulver erhalten, aus feinen mikroskopischen Nadeln bestehend.

Die Substanz wird in großer Menge von Aceton und Chloroform aufgenommen, etwas weniger von Äther; die Lösungen haben die Farbe von Bichromatlösungen und färben Wolle, Seide und tierische Haut schön orangegelb. Der Schmelzpunkt liegt bei 140°.

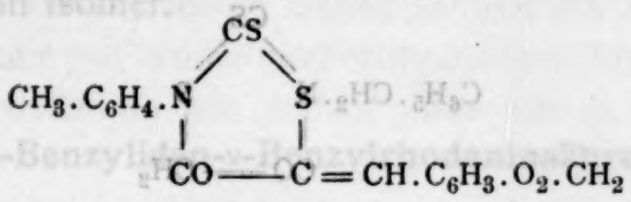
Analyse:

0·2389 *g* Substanz gaben 0·5623 *g* CO_2 und 0·108 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{18}ON_2S_2$	Gefunden
C	64·36	64·19
H	5·12	5·05

β-Methylendioxybenzyliden-ν-*m*-Tolylrhodaninsäure.



Dieser aus Piperonal und Tolylrhodaninsäure darstellbare Körper bildet nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol ein chromgelbes krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 178°.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Chloroform, weniger in Aceton und Äther, gar nicht in Petroläther.

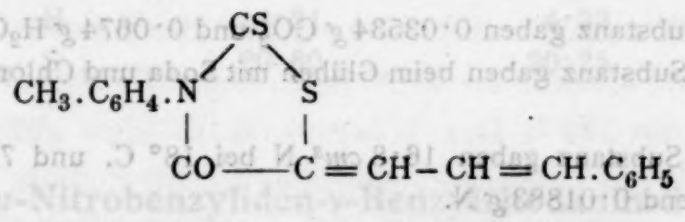
Analyse:

0·1935 *g* Substanz gaben 0·431 *g* CO_2 und 0·0619 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{18}H_{13}O_3NS_2$	Gefunden
C	60·80	60·74
H	3·69	3·57

β-Cinnamyliden-ν-*m*-Tolylrhodaninsäure.



Diese mit Hilfe von Zimtaldehyd gewonnene Substanz bildet ein gelbbraunes grobkörniges Krystallpulver, in heißem Alkohol löslich, vom Schmelzpunkt 145 bis 146°.

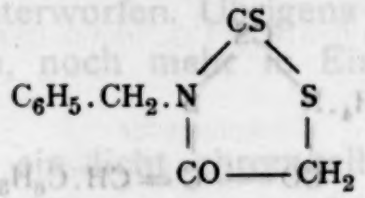
Analyse:

0·185 *g* Substanz gaben 0·4592 *g* CO_2 und 0·0782 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{15}ONS_2$	Gefunden
C	67·61	67·69
H	4·48	4·61

ν-Benzylrhodaninsäure.



Zur Darstellung vermischt man Benzylamin (2 Moleküle) mit der zwei- bis dreifachen Menge Alkohol und setzt die einem Molekül entsprechende Menge Schwefelkohlenstoff hinzu; nachdem sich das Gemisch abgekühlt hat, krystallisiert das bereits von E. Salkowski beschriebene Benzylaminsalz der Benzyldithiocarbaminsäure in weißen Blättchen aus. Ohne diese Verbindung weiter zu isolieren wird mit der berechneten Menge (1 Molekül) Monochloressigester versetzt und im Wasserbad unter Rückfluß erwärmt. Nach halbstündigem Erhitzen setzt man Wasser zu, wodurch ein in der Kälte erstarrendes Öl abgeschieden wird.[1] Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol liefert die Benzylrhodaninsäure in Gestalt lebhaft glänzender weißer Blättchen in fast theoretischer Ausbeute. Die Substanz ist in Wasser vollkommen unlöslich, leicht löslich in siedendem Alkohol, in Chloroform und Aceton, weniger in Äther, fast gar nicht in Petroläther; der Schmelzpunkt liegt bei 83°.

Analyse:

I. 0·781 *g* Substanz gaben 0·03534 *g* CO_2 und 0·0674 *g* H_2O.

II. 0·1999 *g* Substanz gaben beim Glühen mit Soda und Chlorat etc. 0·415 *g* $BaSO_4$.

III. 0·2997 *g* Substanz gaben 16·8 cm^3 N bei 18° C. und 738 *mm* Druck, entsprechend 0·01883 *g* N.

IV. 0·166 *g* Substanz gaben 0·347 *g* $BaSO_4$, entsprechend 0·04764 *g* S.

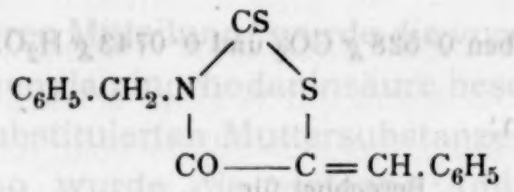
In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{10}H_9ONS_2$	Gefunden			
		I	II	III	IV
C	53·76	53·53	—	—	—
H	4·06	4·19	—	—	—
N	6·28	—	—	6·28	—
S_2	28·73	—	28·50	—	28·70

[1] Die wässerige Lösung enthält die Hälfte des Benzylamins als Chlorhydrat, das leicht wieder gewonnen werden kann.

Die Benzylrhodaninsäure ist natürlich mit den drei Tolylrhodaninsäuren isomer.

β-Benzyliden-ν-Benzylrhodaninsäure.



Der aus Benzylrhodaninsäure und Benzaldehyd in bereits beschriebener Weise leicht herstellbare Körper bildet, aus Alkohol krystallisiert, goldgelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 219°. Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform und Aceton, weniger in Äther, fast unlöslich in Petroläther.

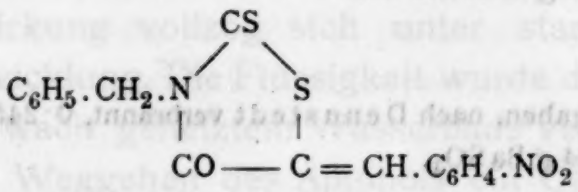
Analyse:

0·198 *g* Substanz gaben, nach Dennstedt verbrannt, 0·475 *g* CO_2, 0·0766 *g* H_2O und 0·292 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{17}H_{13}ONS_2$	Gefunden
C	65·55	65·42
H	4·21	4·33
S	20·60	20·25

β-*m*-Nitrobenzyliden-ν-Benzylrhodaninsäure.



Diese aus *m*-Nitrobenzaldehyd bereitete Substanz bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, in welchem sie auch in der Siedehitze nur wenig löslich ist, feine hochgelbe Nadeln mit der blauen Oberflächenfarbe, die so vielen Aldehydkondensationsprodukten der Rhodaninsäuren zukommt. Die Substanz schmilzt bei 183°, doch wird sie bereits von 170° ab dunkler.

Längere Zeit dem Lichte ausgesetzt (zirka 2 Wochen im Jänner), verändert sich der Körper, indem er oberflächlich farblos wird. Die Nitrobenzylidenbenzylrhodaninsäure ist auch in Chloroform und Aceton nur wenig löslich, fast unlöslich in Äther.

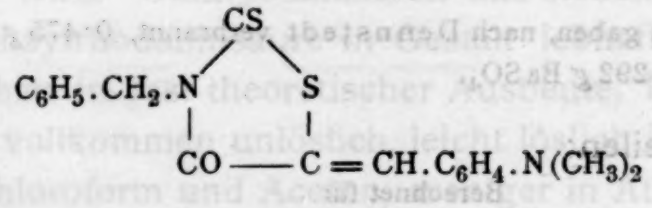
Analyse:

0·2528 *g* Substanz gaben 0·528 *g* CO_2 und 0·0743 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{17}H_{12}O_3N_2S_2$	Gefunden
C	57·27	57·13
H	3·40	3·30

β-Dimethyl-*p*-Aminobenzyliden-ν-Benzylrhodaninsäure.



Diese Substanz bildet entweder einen hochroten, aus feinen Nadeln zusammengesetzten Krystallfilz oder bei langsamer Krystallisation aus Alkohol sehr schöne dunkelrote Nadeln mit blauem Glanze, lebhaft an Chromsäure erinnernd. Der Schmelzpunkt liegt bei 177°. Der Körper ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich, nur Petroläther nimmt wenig davon auf.

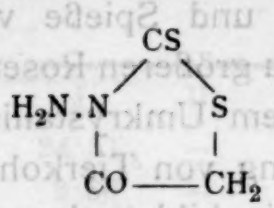
Analyse:

0·1043 *g* Substanz gaben, nach Dennstedt verbrannt, 0·2455 *g* CO_2, 0·500 *g* H_2O und 0·134 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{18}ON_2S_2$	Gefunden
C	64·36	64·19
H	5·12	5·36
S	18·10	17·64

ν-Aminorhodaninsäure.



In einer früheren Mitteilung[1] wurde die vom Phenylhydrazin sich ableitende Phenylaminorhodaninsäure beschrieben; da vielfach die nicht substituierten Muttersubstanzen erhöhtes Interesse darbieten, so wurde die einfache Aminorhodaninsäure dadurch herzustellen versucht, daß man das Phenylhydrazin durch Hydrazin ersetzte.

Als Ausgangsmaterial wurde teils eine aus Hydrazinsulfat durch Barytwasser hergestellte Hydrazinhydratlösung verwendet, teils eine solche aus dem Handel bezogen. Letztere entsprach ungefähr einem Gehalt von 22% Hydrazin, war aber nicht ganz rein, da sie stark nach Ammoniak und Schwefelammon roch. Der Gehalt an letzterem war vielleicht die Ursache für das besonders reichliche Auftreten von Thioglykolsäure bei der folgenden Umsetzung. Aus dieser Lösung wurde durch Zusatz von Schwefelkohlenstoff und etwas Alkohol zunächst das bereits von Curtius und Heidenreich[2] beschriebene Hydrazinsalz der Dithiocarbazinsäure hergestellt und, ohne diesen Körper zu isolieren, nach halbstündigem Stehen der entstandene Krystallbrei mit der berechneten Menge Chloressigester versetzt und am Wasserbad unter Rückfluß erwärmt, anfangs wegen der großen Zersetzlichkeit der Dithiocarbazinsäure recht schwach, später aber bis zum Sieden.

Die Einwirkung vollzog sich unter starker Schwefelwasserstoffentwicklung. Die Flüssigkeit wurde darnach in einer Schale auf schwach geheiztem Wasserbade verdampft, wobei sich nach dem Weggehen des Alkohols ein Öl abschied, das durch Ausschütteln mit Äther in diesen übergeführt wurde.[3]

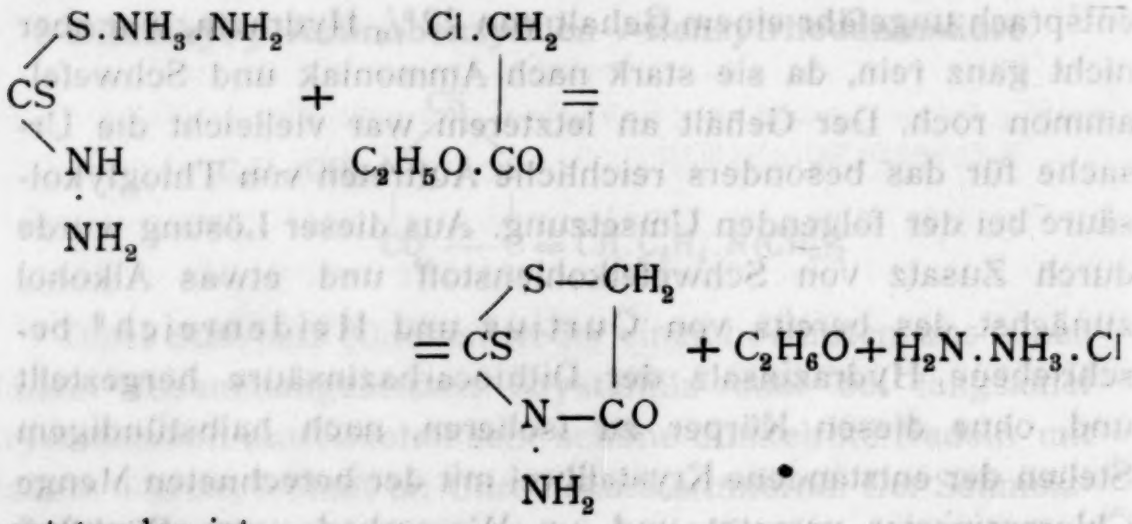
---

[1] L. c., *27*, 1215.

[2] Ber. der Deutschen chem. Ges., *27*, 58.

[3] In der ausgeschüttelten Flüssigkeit ist die Hälfte des angewandten Hydrazins als Chlorhydrat enthalten und kann natürlich leicht als Benzalazin wiedergewonnen werden.

Beim langsamen Verdunsten der Ätherlösung schieden sich lange gezähnte Nadeln und Spieße von schwach gelblichbrauner Farbe aus, die zu größeren Rosetten zusammengelagert waren. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus siedendem Wasser unter Verwendung von Tierkohle wurde die Substanz analysenrein erhalten. Sie bildete darnach bis zu 1 *cm* lange, spröde, lebhaft glänzende Nadeln, die etwas gelblichweiß gefärbt waren. Wird die Substanz mit Wasser erwärmt, so schmilzt sie zunächst zu einem Öle, das sich später beim Kochen vollständig löst. Die Substanz ist außerdem in Aceton und warmem Alkohol sehr leicht löslich, ebenso in Äther, sehr wenig in Chloroform. Der Schmelzpunkt liegt bei 92°. Die Analyse zeigte, daß in der Tat die gesuchte Aminorhodaninsäure vorlag, welche nach dem Schema:



entstanden ist.

Zur Analyse wurden Präparate verschiedener Darstellung benützt. Die Ausbeute an reiner Säure ließ übrigens zu wünschen übrig, da kaum 30%, oft aber auch weniger von der berechneten Menge erhalten wurden.

Analyse:

I. 0·2062 *g* Substanz gaben 0·1853 *g* CO_2 und 0·01515 *g* H_2O.

II. 0·190 *g* Substanz gaben 33·2 cm^3 N bei 21° und 727 *mm* Druck, entsprechend 0·03612 *g* N.

III. 0·1666 *g* Substanz gaben 0·5244 *g* $BaSO_4$, entsprechend 0·072 *g* S.

IV. 0·2297 *g* Substanz gaben 39·6 cm^3 N bei 20° und 734 *mm* Druck, entsprechend 0·04352 *g* N.

V. 0·246 *g* Substanz gaben 0·2196 *g* CO_2 und 0·0616 *g* H_2O.

VI. 0·139 *g* Substanz gaben 0·4387 *g* $BaSO_4$, entsprechend 0·0602 *g* S.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_3H_4ON_2S_2$	Gefunden					
		I	II	III	IV	V	VI
C	24·29	24·51	—	—	—	24·35	—
H	2·72	2·80	—	—	—	2·80	—
N_2.....	18·91	—	19·01	—	18·95	—	—
S_2.....	43·28	—	—	43·22	—	—	43·33

Die ätherischen Mutterlaugen der Aminorhodaninsäure wurden zunächst vom Äther befreit und dem zurückbleibenden Öl durch Schütteln mit Natriumbicarbonatlösung die reichlich vorhandene Thioglykolsäure entzogen, wobei das Öl krystallinisch erstarrte; dann wurde aus siedendem Wasser unter Verwendung von Tierkohle umkrystallisiert. Dadurch wurde ein neuer Körper in äußerst feinen, langen, seideglänzenden, kaffeinartigen Nadeln erhalten, der die Lösung pilzrasenartig erfüllte und abfiltriert einen lockeren Krystallfilz ergab. Der Schmelzpunkt lag bei 60°. Der Körper ist ziemlich veränderlich; als eine verdünnte Lösung durch Eindampfen auf dem Wasserbade konzentriert werden sollte, hinterblieb nur mehr ein amorpher, braun gefärbter Rückstand. Leider war die Substanzmenge zu gering, um ihre Natur feststellen zu können. Die Analyse führte zwar zu einer einfachen Formel, doch läßt sich aus dieser die Entstehungsweise der Substanz kaum erklären. Die untenstehende Formel muß übrigens mit aller Reserve gegeben werden, da die Übereinstimmung vielleicht nur eine zufällige war, um so mehr als nur ein Präparat einer einzigen Darstellung für die Analyse zur Verfügung stand.

Besonders erschwert wurde die Analyse dadurch, daß die Substanz bei der geringsten Reibung etc. ungemein elektrisch wird; eine Berührung mit dem Platinspatel genügt, ein Wegfliegen einzelner Teilchen zu veranlassen.

Analyse:

I. 0·1872 *g* Substanz gaben 0·2555 *g* CO_2 und 0·0716 *g* H_2O.

II. 0·1953 *g* Substanz gaben 15·8 cm^3 N bei 23° und 738 *mm* Druck, entsprechend 0·0172 *g* N.

III. 0·1739 *g* Substanz gaben 0·2366 *g* CO_2 und 0·0681 *g* H_2O.

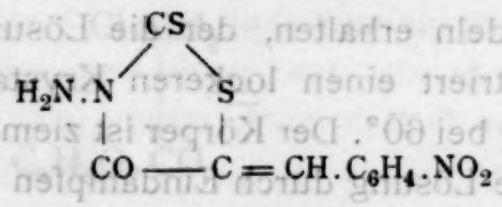
IV. 0·1752 *g* Substanz gaben 0·383 *g* $BaSO_4$, entsprechend 0·05259 *g* S.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_4N_2S_3$	Gefunden I	II	III	IV
C	37·23	37·22	—	37·10	—
H	4·38	4·28	—	4·38	—
N	8·69	—	8·81	—	—
S.....	29·84	—	—	—	30·02

Die Aminorhodaninsäure gibt ebenso leicht wie die anderen Rhodaninsäuren Aldehydkondensationsprodukte, von denen die folgenden dargestellt wurden.

β-*m*-Nitrobenzyliden-ν-Aminorhodaninsäure.



Aus Alkohol krystallisiert, bildet die Substanz ein gelbes, aus feinen Nädelchen bestehendes Pulver, das beim Erhitzen im Kapillarröhrchen bei 170° erweicht, aber erst bei 175 bis 176° vollständig zu einer braunen Masse geschmolzen ist. Die Substanz ist außer in Alkohol in Chloroform ziemlich leicht löslich, weniger in Aceton, fast ganz unlöslich in Äther.

Analyse:

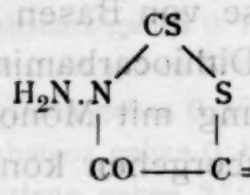
I. 0·192 *g* Substanz lieferten, nach Dennstedt verbrannt, 0·3014 *g* CO_2, 0·0439 *g* H_2O und 0·315 *g* $BaSO_4$.

II. 0·1847 *g* Substanz gaben 25 cm^3 N bei 19° und 732 *mm* Druck, entsprechend 0·02766 *g* N.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{10}H_7ON_3S_2$	Gefunden I	II
C	42·67	42·81	—
H	2·51	2·56	—
N	14·95	—	14·98
S.....	22·80	22·53	—

β-Dimethyl-*p*-Aminobenzyliden-ν-Aminorhodaninsäure.



Das aus Alkohol umkrystallisierte Kondensationsprodukt der Aminorhodaninsäure mit dem Dimethylaminobenzaldehyd stellt ein prächtig zinnoberrotes schweres Krystallpulver dar, das unter dem Mikroskope blattförmige Tafeln erkennen läßt. Auch bei diesem Produkt zeigt sich die blaue Oberflächenfarbe, die vielen Aldehydkondensationsprodukten dieser Gruppe eigen ist. Die Verbindung ist etwas löslich in Chloroform, sehr wenig in Aceton und Äther und wird auch vom siedenden Alkohol aufgenommen.

Beim Erhitzen zersetzt sich die Substanz schon von 200° an, ist aber erst bei 266° ganz geschmolzen.

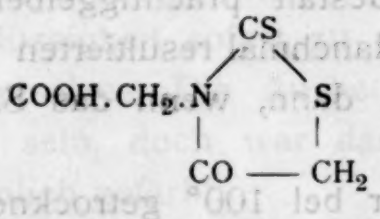
Analyse:

0·2056 *g* Substanz gaben 0·3891 *g* CO_2 und 0·0888 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{13}ON_3S_2$	Gefunden
C	51·57	51·61
H	4·69	4·83

Rhodaninessigsäure.



M. Siegfried hat vor kurzem[1] nachgewiesen, daß die Aminosäuren, aber auch Peptone und Eiweißkörper beim Zusammenbringen ihrer alkalischen Lösungen mit Kohlensäure die Salze der entsprechenden Carbaminsäure geben, welche Siegfried in Form ihrer Calciumsalze isolieren konnte.

---

[1] Zeitschrift für physiol. Chemie, *44*, 85 bis 96; *46*, 401 bis 414.

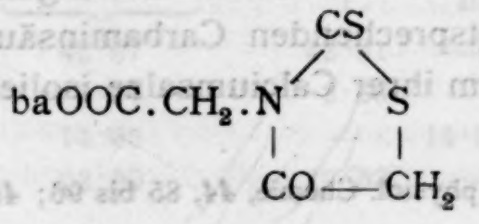
Es war daher in hohem Grade wahrscheinlich, daß die Aminosäuren unter dem Einflusse von Basen und Schwefelkohlenstoff die entsprechenden Dithiocarbaminsäuren bilden würden, welche bei der Umsetzung mit Monochloressigester in substituierte Rhodaninsäuren übergehen konnten. Der Versuch hat diese Annahmen vollauf bestätigt. Vorläufig wurde nur die mit Aminoessigsäure erhältliche Rhodaninsäure näher untersucht.

Mischt man 2 *g* Glykokoll (1 Molekül) mit einer gesättigten Lösung von 8·4 *g* Barythydrat (1 Molekül) und 2 *g* (oder einem kleinen Überschuß) Schwefelkohlenstoff und setzt so viel Alkohol zu, daß sich der letztere zum Teile löst, so färbt sich die Flüssigkeit beim Schütteln bald gelb, indem offenbar das entsprechende dithiocarbaminsaure Salz entsteht:

$$CS_2 + \begin{matrix} H_2N.CH_2.COOH \\ Ba(OH)_2 \end{matrix} = CS\begin{matrix} \diagup NH.CH_2.CO \\ \diagdown S.Ba.O \end{matrix} \diagup + 2H_2O.$$

Ohne weitere Versuche zur Isolierung dieses Salzes wurde nach einstündiger Einwirkung die berechnete Menge von chloressigsaurem Äthyl (3·2 *g* = 1 Molekül) zugesetzt und die Flüssigkeit am Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Schon nach kurzem beginnen sich in der Flüssigkeit glänzende Blättchen auszuscheiden, die sich beim Erkalten noch vermehren. Dieselben stellen ein Barytsalz dar und werden nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle in Gestalt prächtiggelber, musivgoldartiger Blättchen erhalten. Manchmal resultierten auch grünlichgelbe Nadeln, anscheinend dann, wenn das Salz nicht genügend rein war.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz verschiedener Darstellungen ergab die folgenden, auf die Formel eines rhodaninessigsauren Bariums stimmenden Zahlen:



Analyse:

I. 0·2274 *g* Substanz gaben 0·102 *g* $BaSO_4$, entsprechend 0·060 *g* Ba.
II. 0·3345 *g* Substanz gaben 0·2818 *g* CO_2 und 0·0512 *g* H_2O.
III. 0·242 *g* Substanz gaben 0·107 *g* $BaSO_4$, entsprechend 0·06297 *g* Ba.
IV. 0·1705 *g* Substanz gaben 0·144 *g* CO_2 und 0·0275 *g* H_2O.
V. 0·423 *g* Substanz gaben 21·4 cm^3 N bei 20° und 730 *mm* Druck, entsprechend 0·02349 *g* N.
VI. 0·212 *g* Substanz gaben, nach Piria-Schiff verbrannt, 0·3788 *g* $BaSO_4$, entsprechend 0·052 *g* S.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{10}H_8BaO_6N_2S_4$	Gefunden					
		I	II	III	IV	V	VI
C	23·18	—	22·97	—	23·03	—	—
H	1·56	—	1·71	—	1·80	—	—
Ba	26·54	26·38	—	26·02	—	—	—
N	5·41	—	—	—	—	5·55	—
S	24·77	—	—	—	—	—	24·53

Statt Barythydrat kann man sich zur Darstellung der Dithiocarbaminsäure auch der Kalilauge bedienen, wobei man den Vorteil hat, mit viel kleineren Flüssigkeitsmengen arbeiten zu können. Es werden Glykokoll, Ätzkali in wenig Wasser gelöst, mit Schwefelkohlenstoff im richtigen Mengenverhältnis gemischt, etwas Alkohol zugesetzt und das Gemenge nach halbstündigem Schütteln mit Chloressigester erwärmt. Man erhält so eine gelbe Lösung des Kaliumsalzes der Rhodaninsäure. Gießt man die erwärmte Lösung in eine ebenfalls warme Lösung der äquivalenten Menge von Chlorbaryum ein, so erstarrt meist die ganze Flüssigkeit sofort zu einem Brei des oben beschriebenen Barytsalzes. Die Ausbeute schien in diesem Falle günstiger zu sein, doch war das erhaltene Barytsalz dunkler, mehr bräunlich gefärbt.

Zur Darstellung der freien Rhodaninessigsäure, wie man die dem Barytsalze zugrunde liegende Säure am besten benennen wird, wurde das Barytsalz fein zerrieben, in heißem Wasser aufgeschlemmt, mit der berechneten Menge *n*-Schwefelsäure das Baryum gefällt und das Filtrat vom Baryumsulfat eingeengt. Nach passender Konzentration krystallisieren beim Erkalten flache Nadeln oder Blättchen von bräunlicher Farbe

aus, welche nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Verwendung von Tierkohle 1 *cm* lange, dünne und spröde Nadeln von schwach gelblichweißer Farbe ergeben. Diese Krystalle enthalten 1 Molekül Krystallwasser, das bei 100° entweicht, aber teilweise schon im Vakuum verloren geht, wobei die Nadeln trübe werden. Die krystallwasserfreie Säure schmilzt bei 145°, ihre Lösung reagiert sauer auf Lackmus.

Die Ausbeute an Säure ist nicht unbeträchtlich; mit Einrechnung der aus den Mutterlaugen erhältlichen, minder reinen Krystallisationen wurden aus 10 *g* Glykokoll 11·5 *g* der Säure erhalten.

Analyse:

I. 0·2473 *g* Substanz verloren 0·0215 *g* H_2O und gaben 0·2577 *g* CO_2 und 0·0523 *g* H_2O.

II. 0·2208 *g* Substanz gaben 0·019 *g* H_2O und 13·8 cm^3 N bei 17° und 722 *mm* Druck, entsprechend 0·01519 *g* N.

III. 0·257 *g* trockener Substanz gaben 0·6254 *g* $BaSO_4$, entsprechend 0·08587 *g* S.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_5H_5O_3NS_2 + H_2O$	Gefunden		
		I	II	III
C	31·39	31·12	—	—
H	2·64	2·59	—	—
N	7·33	—	7·53	—
S	33·54	—	—	33·41
H_2O	8·61	8·69	8·61	—

Die Rhodaninessigsäure ist sehr leicht löslich in Aceton, Äther und Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser, kaum, auch im krystallwasserfreiem Zustande, in Chloroform; sie zeichnet sich durch großes Krystallisationsvermögen aus, die Lösungen der reinen Säure krystallisieren bis auf den letzten Tropfen. Die Bildung der Säure aus der angenommenen Dithiocarbaminsäure erfolgt mithin nach der Gleichung:

$$\begin{aligned} &HOOC.CH_2.NH.CS.S.H \\ &C_2H_5O.CO.CH_2.Cl = \\ &= HOOC.CH_2.\underset{\displaystyle CO-CH_2}{\overset{\displaystyle CS}{N}}.S + HCl + C_2H_6O \end{aligned}$$

Die Säure ist einbasisch und verbraucht genau 1 Äquivalent Alkali zur Neutralisation.

0·3187 *g* Substanz, in warmem Wasser gelöst, verbrauchten beim Titrieren unter Verwendung von Lackmus 16 cm^3 $^n/_{10}$-Natronlauge, entsprechend 0·0368 *g* Na.

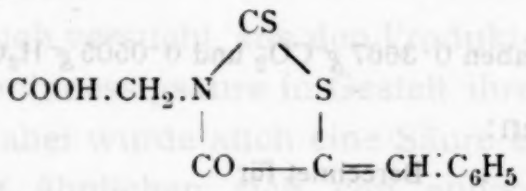
In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_5H_4NaO_3NS_2$	Gefunden
Na	11·00	11·55

Die neutralisierte Lösung gibt mit Bleiacetat einen weißen flockigen, mit Kupfersulfat einen schmutziggrünen, mit Silbernitrat einen rostroten Niederschlag; die Fällungen zersetzen sich aber bald, die des Silbers unter Schwärzung.

Die Rhodaninessigsäure gibt wie andere Rhodaninsäure mit Aldehyden Kondensationsprodukte, die man durch Erhitzen äquimolekularer Mengen in Eisessig erhält; dabei hat sich ein Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat als von Vorteil erwiesen, weil sonst leicht ein Teil der Rhodaninsäure unangegriffen bleibt.

β-Benzylidenrhodaninessigsäure.



Die Einwirkungsflüssigkeit erstarrt beim Erkalten direkt zu einem aus Warzen bestehenden Krystallbrei; man saugt ab und krystallisiert den Rückstand am besten aus siedendem Eisessig um, da die Säure in anderen Lösungsmitteln wie Alkohol, Chloroform, Aceton, Äther, selbst in der Wärme nur wenig löslich ist. Die Verbindung ist auch in siedendem Wasser etwas löslich, was übrigens allen bisher untersuchten Aldehydkondensationsprodukten der Rhodaninessigsäure eigentümlich ist.

Sie stellte $^1/_2$ *cm* lange, hochgelbe Nadeln vor, deren Schmelzpunkt bei 240° liegt; doch beginnt die Substanz sich schon um 200° zu zersetzen und zu sintern.

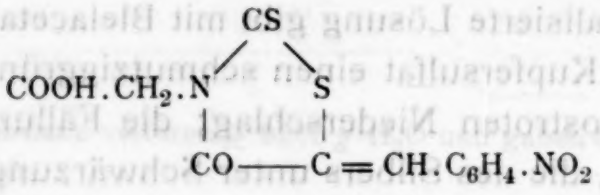
Analyse:

0·2096 *g* Substanz gaben 0·395 *g* CO_2 und 0·0641 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{12}H_9O_3NS_2$	Gefunden
C	51·58	51·39
H	3·25	3·42

β-*m*-Nitrobenzylidenrhodaninessigsäure.



Aus Eisessig krystallisiert der Körper in cadmiumgelben feinen Nädelchen, die in Aceton, Chloroform, Äther und siedendem Alkohol nur wenig löslich sind; dagegen kann der Körper aus heißem Wasser in kleiner Menge umkrystallisiert werden. Beim Erhitzen beginnt die Substanz sich von 200° an zu zersetzen und sich dunkler zu färben, ist aber erst bei 270 bis 280° geschmolzen.

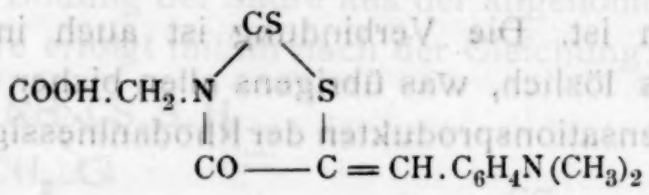
Analyse:

0·2263 *g* Substanz gaben 0·3667 *g* CO_2 und 0·0505 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{12}H_8O_3N_2S_2$	Gefunden
C	44·42	44·19
H	2·49	2·50

β-Dimethyl-*p*-Aminobenzylidenrhodaninessigsäure.



Das Rohprodukt ist ein schweres rotes Pulver, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol dunkelrote, sehr kleine Blättchen mit stark grüner Oberflächenfarbe bildete, fast von

dem Aussehen des Murexids. Unter dem Mikroskop lassen sich tief orangerote Tafeln erkennen, welche von gekrümmten Kanten begrenzt sind und dadurch ein blattartiges Aussehen erhalten. Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 235°; sie ist auch in Aceton sehr leicht löslich, weniger in Äther, noch schwerer in Chloroform, nicht unbeträchtlich in kochendem Wasser. Tierische Faserstoffe wurden durch dieselbe orange gefärbt.

Analyse:

0·175 *g* Substanz gaben 0·3555 *g* CO_2 und 0·0685 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{14}H_{14}O_3N_2S_2$	Gefunden
C	52·13	54·25
H	4·38	4·38

Wie das Glykokoll scheinen auch andere Aminosäuren, so Alanin, Aminobenzoesäure etc., entsprechende Rhodaninsäuren zu liefern, doch sind die Produkte vielfach nicht krystallisierend; aus Asparagin wurde übrigens ein krystallisiertes Benzaldehydkondensationsprodukt erhalten, worüber später berichtet werden soll.

Es wurde auch versucht, aus den Produkten der Hydrolyse des Leims die Aminoessigsäure in Gestalt ihrer Rhodaninsäure abzuscheiden; dabei wurde auch eine Säure erhalten, die aber anscheinend mit ähnlichen, sich von anderen Aminosäuren ableitenden Rhodaninsäuren verunreinigt war. Witte-Pepton, in ähnlicher Weise wie Glykokoll behandelt, scheint ebenfalls analoge Produkte zu bilden, worüber noch Versuche im Gange sind.

Über Indolinone

von

D. Lieber.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität Innsbruck.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. April 1908.)

Angeregt durch Prof. Dr. Karl Brunner versuchte ich, die von dem Genannten entdeckte[1] und in mehreren Fällen durchgeführte Darstellungsmethode, welche es im allgemeinen gestattet, Phenylhydrazide der Fettsäuren und phenylsubstituierte Fettsäuren durch Erhitzen mit Kalk in Indolinone überzuführen, auf das Isobutyryl-α-Naphthylhydrazid und das Isobutyryl-β-Naphthylhydrazid auszudehnen.

Zunächst versuchte ich, die genannten zwei Hydrazide durch längeres Erwärmen der entsprechenden Hydrazine,[2] wie sie im Handel erhältlich sind, mit überschüssiger *i*-Buttersäure zu erhalten, kam aber nach mehreren Versuchen insofern zu keinem günstigen Resultate, als ich nichtkrystallisierbare, schmierige Massen erhielt, die ich nicht zu reinigen vermochte. Da ich aus den schwachen Reaktionen, die die beiden Naphthylhydrazine mit Fehling'scher Lösung und Brenztraubensäure gaben, und aus der geringen Ausbeute beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser, mit Grund auf eine bereits weit vorgeschrittene Zersetzung der Hydrazine, welche überdem auch ihr Aussehen bekundete, schließen konnte, verwendete ich in Hinkunft als Ausgangsmaterial die salzsauren Salze, auch im Handel erhältlich, und machte aus diesen durch Kalilauge die betreffenden Naphthylhydrazine frei; andrerseits zog ich es,

[1] Monatshefte für Chemie, *17*, 479; *18*, 95, 527; *24*, 568; *27*, 1183.

[2] Annalen der Chemie, *232*, 236.

durch einen Vorversuch belehrt, vor, statt der *i*-Buttersäure deren Anhydrid zu wählen.

Ich löste 50 *g* salzsaures α-Naphthylhydrazin in möglichst wenig heißem Wasser und versetzte die filtrierte Lösung mit 22 *g* gelösten Kaliumhydroxydes, wodurch das α-Naphthylhydrazin ausfiel. Bei dem nunmehr folgenden Abkühlen, Filtrieren und Waschen des Niederschlages trat durch die Berührung mit der Luft sofort eine oberflächliche Braunfärbung desselben ein; die Ausbeute betrug 67·5%. Das im Vakuumexsikkator wohlgetrocknete Hydrazin wurde nun in möglichst wenig Benzol gelöst und zum Zwecke der Darstellung des *i*-Butyryl-α-Naphthylhydrazides mit 13·7 *g*, der für 27·4 *g* Hydrazin berechneten Menge, *i*-Buttersäureanhydrid zusammengebracht; es spielte sich nun unter starker Erwärmung der Vorgang ab, der sich durch die Gleichung

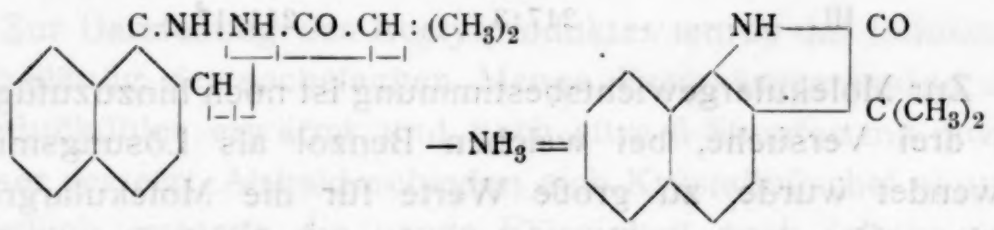
$$2\,C_{10}H_7.NH.NH_2 + C_8H_{14}O_3 = \\ = C_{10}H_7NH.NH.C_4H_7O + C_{10}H_7NH.NH_2.C_4H_8O_2$$

darstellen läßt, und schon aus der heißen Lösung schied sich eine dichte Krystallmasse ab. Durch Absaugen dieser Krystalle und ziemlich weitgehendes Abdestillieren des Benzols aus dem Filtrate gewann ich schließlich ein Gemenge von *i*-Butyl-α-Naphthylhydrazid und *i*-buttersaurem α-Naphthylhydrazin, welches von dem etwa noch unverbundenen Anteile der Ausgangsmaterialien und dem genannten Salze durch längeres Behandeln mit Wasser befreit wurde, und dessen Menge 86·3% der berechneten Menge betrug. Die wässerige Lösung des *i*-buttersauren Salzes gab beim Versetzen mit Kalilauge eine nur geringe Ausbeute an α-Naphthylhydrazin.

Pr-3, 3-Dimethyl-α-Naphthindolinon.

Das so gewonnene *i*-Butyl-α-Naphthylhydrazid erhitzte ich nun unter Anwendung eines Paraffinbades im Wasserstoffstrome in Portionen zu je 5 *g* mit etwa 20 *g* Ca O bis 230° C. des Paraffins, während ein innerhalb des Fraktionierkolbens nahe an das Gemenge geführtes Thermometer 180° C. im Durchschnitte zeigte. Der Strom von trockenem Wasserstoffe

führte das sich abspaltende Ammoniak in vorgelegte halbnormale Salzsäure, welche mit Lackmus gefärbt, das Eintreten der Reaktion erkennen und durch maßanalytische Bestimmung deren quantitativen Verlauf verfolgen ließ. Auch der von mir verwendete Kalk war nach dem Vorgange Prof. Dr. Brunner's durch Löschen mit wenig Wasser und nochmaliges Glühen im Platintiegel möglichst fein verteilt. Die durchschnittlich auftretende Menge Ammoniak ergab sich aus den einzelnen Titrationen zu etwa 70% des berechneten Betrages. Der Vorgang läßt sich durch das folgende Schema wiedergeben:



Nach dem Abkühlen im Wasserstoffstrome löschte ich den Kalk mit Wasser und säuerte dann mit Salzsäure an, wobei das Indolinon, welches sich gebildet hatte, in Form von braunen Flocken zurückblieb. Es wurde zum Zwecke der Reinigung abgesaugt, mit Wasser, in dem es unlöslich ist, gewaschen, getrocknet und dann entweder aus heiß konzentrierten alkoholischen Lösungen durch Abkühlen oder durch Zugabe von Wasser umkrystallisiert, welche beiden Methoden aber nur durch häufig wiederholte Anwendung zum Ziele führten, sich aber trotzdem als die verwendbarsten der zahlreichen versuchten erwiesen. Schließlich erhielt ich weiße, kleine Krystalle von einem konstanten Schmelzpunkte, der bei 201° C. (unkorr.) lag. Die elementaranalytische Bestimmung von C, H und N ergab ebenso wie die Ermittlung des Molekulargewichtes durch Bestimmung der Erniedrigung des Gefrierpunktes von Eisessig eine Übereinstimmung mit den aus der Bildungsformel erwarteten Zahlenwerten, welche durch die folgende Angabe der Untersuchungsresultate wiedergegeben wird.

I. 0·2180 *g* Substanz gaben 0·6351 *g* Kohlendioxyd und 0·1245 *g* Wasser.
II. 0·3382 *g* Substanz gaben 18·5 cm^3 feuchten Stickstoff, gemessen bei 12° C. und 727 *mm* Barometerstand.

III. In 15·85 *g* Eisessig gelöst, bewirkten 0·4259 *g* Substanz eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·482°.

In 100 Teilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{11}H_{13}NO$
C	79·45	—	79·58
H	6·40	—	6·22
N	—	6·43	6·65

Molekulargewicht:

	Gefunden	Berechnet
III	217·3	211·17

Zur Molekulargewichtsbestimmung ist noch hinzuzufügen, daß drei Versuche, bei welchen Benzol als Lösungsmittel verwendet wurde, zu große Werte für die Molekulargröße ergaben. Überdem erwähne ich auch noch das Auftreten einer Rotblaufluoreszenz der Indolinonlösungen in allen von mir verwendeten Lösungsmitteln; eine charakteristische Färbung beim Zusammenbringen von Kaliumbichromat oder Braunstein mit einer Auflösung des Indolinons in konzentrierter Schwefelsäure beobachtete ich nicht.

Laktamäther.

Um die Verbindung zu erhalten, erhitzte ich je 1 *g* *Pr*-3, 3-Dimethyl-α-Naphthindolinon mit 0·5 *g* Na, 10 cm^3 getrocknetem Methylalkohol und 3 cm^3 Methyljodid im zugeschmolzenen Rohre in einem Schießofen durch etwa 15 Stunden hindurch auf 120 bis 130° C. Nach dieser Zeit ließ ich das Rohr sich abkühlen und fand nach dem Öffnen desselben eine ölige, braune Flüssigkeit vor, die sich mit Äther ausschütteln, mit wenig schwefliger Säure von der braunen Jodfärbung befreien und nach dem Abdunsten des Äthers leicht krystallisiert erhalten ließ. Dieses Produkt zeigte nach dem Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel einen Schmelzpunkt von 78·5° C. (unkorr.) und es ergab die elementaranalytische Bestimmung seines Gehaltes an C, H und N die folgenden Zahlen:

I. 0·2266 *g* Substanz gaben 0·6649 *g* Kohlendioxyd und 0·1373 *g* Wasser.

II. 0·5856 *g* Substanz gaben 31·7 *cm*³ feuchten Stickstoff, gemessen bei 18·5° C. und 715 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_{15}NO$
	I	II	
C	80·02	—	79·93
H	6·79	—	6·73
N	—	6·20	6·23

Acetylprodukt.

Zur Darstellung des Acetylproduktes wurde das Indolinon mit beiläufig der sechsfachen Menge Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler erwärmt und nach etwa 6 Stunden mit etwas Wasser versetzt. Alsbald schieden sich Krystallbüschel ab und schließlich erstarrte die ganze Flüssigkeit nach Zugabe von mehr Wasser zu einer Krystallmasse. Das auf diese Weise erhaltene Produkt ließ sich aus heißem, starken Alkohol leicht umkrystallisieren und auf diese Weise reinigen. Sein Schmelzpunkt lag bei 106·5° C., die quantitative Bestimmung gab mit den vermuteten Zahlen folgende Übereinstimmung:

I. 0·2040 *g* Substanz gaben 0·5691 *g* Kohlendioxyd und 0·1104 *g* Wasser.
II. 0·3944 *g* Substanz gaben 19 *cm*³ feuchten Stickstoff, gemessen bei 19° C. und 711·5 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{15}NO_2$
	I	II	
C	76·09	—	75·83
H	6·06	—	5·98
N	—	5·48	5·55

Nunmehr versuchte ich noch ein Quecksilberchloriddoppelsalz zu erhalten, indem ich die alkoholische Lösung des Indolinons mit gesättigter, wässeriger Lösung von Quecksilberchlorid versetzte; allein dabei fiel ein Gemenge von Salz und freier Base aus. Als ich dann statt der wässerigen Lösung eine gesättigte, alkoholische Lösung von Sublimat verwendete, erhielt ich zwar beim Eindunsten der Lösung ein Doppelsalz,

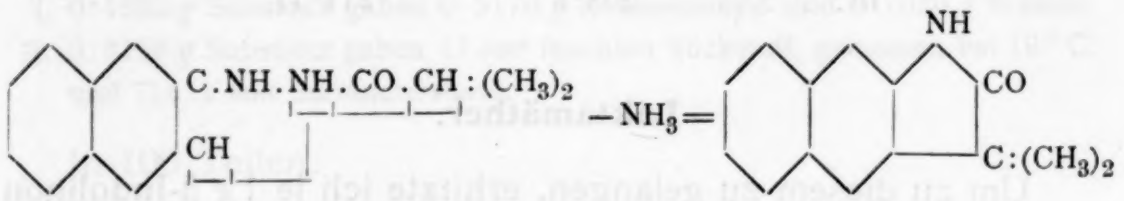
welches unter Zersetzung schmolz, mit Schwefelwasserstoff ebenso wie mit Silbernitrat Niederschläge gab und bei heftigem Erwärmen einen kohligen Rückstand hinterließ, sich aber nicht reinigen ließ. Wenn ich nämlich mit verdünntem Alkohol zu waschen versuchte, so löste sich scheinbar mehr von dem Indolinon als von dem noch anhaftenden Sublimat und es hinterblieb ein Gemenge, welches einen höheren Gehalt an Quecksilber, beziehungsweise Chlor aufwies, als der war, welcher sich nach der Annahme berechnen ließ, daß sich äquimolekulare Mengen von Sublimat und Indolinon aneinander anlagern; auch wechselten diese Mengen mit den Bedingungen beim Auswaschen. Bei der Verwendung von Wasser blieb dagegen schließlich reines Indolinon zurück, was auf die völlige Abspaltung des Sublimates schließen läßt. Zu diesen Ergebnissen führten außer den genannten Erkennungszeichen drei quantitative Chlor- und drei quantitative Quecksilberbestimmungen.

P-3, 3-Dimethyl-β-Naphthindolinon.

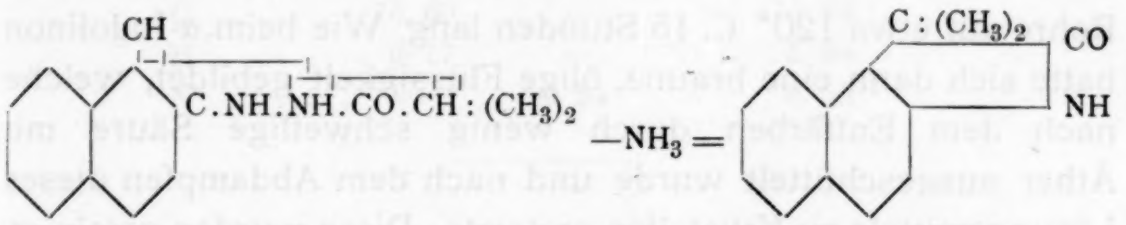
Auch zur Darstellung dieses, zum vorhin beschriebenen stellungsisomeren, Indolinons ging ich zunächst von dem salzsauren Salze des β-Naphthylhydrazins aus, machte aus diesem durch Kalilauge das β-Naphthylhydrazin frei und versetzte dessen Benzollösung mit der berechneten Menge *i*-Buttersäureanhydrid, um auf diese Weise zum β-Naphthylhydrazid der *i* Buttersäure zu gelangen. Sowohl beim Freimachen der Base als auch bei der Darstellung des eben genannten Hydrazides fand ich keinen wesentlichen Unterschied gegenüber den analogen Operationen bei den α-Verbindungen, und da auch die Zahlen, welche Aufschluß geben über die Ausbeute, sich nicht sehr von denen im ersten Falle unterscheiden, so sehe ich davon ab, nähere Angaben über diese vorbereitenden Arbeiten zu machen.

Wieder erhitzte ich unter denselben Bedingungen wie früher je 5 *g* *i*-Butyryl-β-Naphthylhydrazid mit der beiläufig vierfachen Menge fein verteilten Kalziumoxydes im Wasserstoffstrome und titrierte das auftretende Ammoniak aus und fand auch hier im Durchschnitte etwa 70% des berechneten Betrages.

Für die Darstellung des Vorganges durch eine Strukturformel bleibt hier die Wahl zwischen den beiden folgenden offen:



oder



Wieder gewann ich das rohe Indolinon durch Löschen und Neutralisieren des Kalkes und krystallisierte es teils aus heißem, starkem, teils aus verdünntem Alkohol durch Wasserzugabe um. Nach oft wiederholtem Reinigen erhielt ich schließlich weiße Krystalle, welche konstant bei 145·5° C. (unkorr.) schmolzen. Die übrigen Eigenschaften stimmten mit den beim α-Indolinon erwähnten überein. Nun bestimmte ich elementaranalytisch den Gehalt an C, H und N und durch die Erniedrigung des Gefrierpunktes von Eisessig, die die Substanz hervorrief, das Molekulargewicht und fand dabei Zahlen, die mit den aus der Formel berechneten die folgende Übereinstimmung aufwiesen:

I. 0·2397 *g* Substanz gaben 0·7004 *g* Kohlendioxyd und 0·1366 *g* Wasser.
II. 0·2986 *g* Substanz gaben 18·9 *cm³* feuchten Stickstoff, gemessen bei 21° C. und 710 *mm* Barometerstand.
III. In 15·85 *g* Eisessig gelöst, bewirkten 0·3153 *g* Substanz eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·372°.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{13}NO$
	I	II	
C	79·69	—	79·58
H	6·38	—	6·22
N	—	6·69	6·65

Molekulargewicht:

	Gefunden	Berechnet
III.....	208·5	211·17

Laktamäther.

Um zu diesem zu gelangen, erhitzte ich je 1 *g* β-Indolinon mit 0·5 *g* Natrium, gelöst in 10 *cm*³ trockenem Methylalkohol unter Zugabe von 3 *cm*³ Methyljodid im zugeschmolzenen Rohre auf etwa 120° C. 15 Stunden lang. Wie beim α-Indolinon hatte sich dann eine braune, ölige Flüssigkeit gebildet, welche nach dem Entfärben durch wenig schweflige Säure mit Äther ausgeschüttelt wurde und nach dem Abdampfen dieses Lösungsmittels zu Krystallen erstarrte. Diese wurden gereinigt, wobei wieder Äther zur Anwendung kam und zeigten einen Schmelzpunkt von 155·5° C. Bei der Bestimmung von C, H und N ergaben sich die folgenden Zahlen:

I. 0·2336 *g* Substanz gaben 0·6980 *g* Kohlendioxyd und 0·1410 *g* Wasser.
II. 0·3090 *g* Substanz gaben 16·2 *cm*³ feuchten Stickstoff, gemessen bei 18·7° C. und 715·2 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_{15}NO$
	I	II	
C	79·64	—	79·93
H	6·76	—	6·73
N	—	5·99	6·23

Acetylprodukt.

Dasselbe stellte ich in der Weise dar, daß ich das β-Indolinon mit der etwa 5 bis 6 fachen Menge Essigsäureanhydrid in einem Kolben mit Luftkühlrohr mehrere Stunden lang erhitzte. Nach dem Abkühlen fiel entsprechend der Zugabe von Wasser das Acetylprodukt in Form glänzender Krystallbüschel aus, die sich durch Umkrystallisieren aus heißem, starkem Alkohol leicht reinigen ließen und dann einen Schmelzpunkt von 139·5° C. (unkorr.) konstant zeigten; sie waren nach dem mehrmaligen Umkrystallisieren rein weiß. Die Ana-

lysenergebnisse waren im Vergleiche zu den berechneten Zahlen für C, H und N die folgenden:

I. 0·1865 *g* Substanz gaben 0·5170 *g* Kohlendioxyd und 0·1026 *g* Wasser.
II. 0·3196 *g* Substanz gaben 17 *cm*³ feuchten Stickstoff, gemessen bei 19° C. und 714·1 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{15}O_2N$
	I	II	
C	75·60	—	75·83
H	6·17	—	5·98
N	—	5·64	5·55

Aus den α- und β-Naphthylhydraziden der Isobuttersäure entstehen somit bei Erhitzen mit Kalk die entsprechenden Indolinone unter Ammoniakabspaltung ebenso wie bei den Phenylhydraziden dieser Säure. Jedoch ist zu bemerken, daß, obwohl die Ammoniakabgabe auf einen ebenso leichten Zerfall dieser Hydrazide schließen läßt, die gebildeten Indolinone selbst wegen ihrer geringen Krystallisationsfähigkeit und ihrer Unbeständigkeit gegenüber Salzsäure, nicht in der Menge erhalten werden konnten, welche sich aus der Ammoniakabgabe berechnen ließ.

Von Naphthindolinonen habe ich in der Literatur nur das α- und β-Naphthoxindol vorgefunden, welche Hinsberg[1] aus den Naphthylindolsulfosäuren durch Erhitzen mit Salzsäure darstellte. Daher sind die oben beschriebenen Naphthindolinone neu. Es bliebe noch zu versuchen übrig, ob Naphthylhydrazide anderer Fettsäuren ebenso leicht die Bildung neuer Indolinone zulassen.

[1] Berl. Ber., *21*, 114 (1888).

Zur Kenntnis der *o*-Benzoyl-*m*-nitrobenzoesäure

von

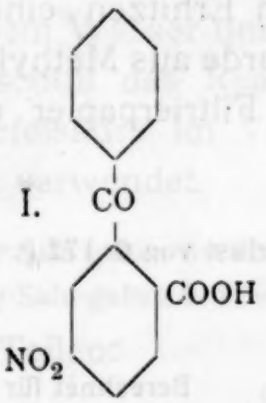
Dr. **Josef Rainer.**

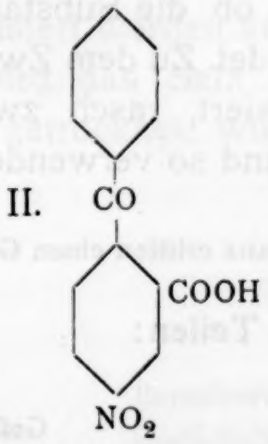
Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. April 1908.)

Kondensiert man 4-Nitrophtalsäureanhydrid mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, so ist die Möglichkeit zur Bildung zweier isomerer Nitrobenzoylbenzoesäuren gegeben, je nachdem, welches Carboxyl in Reaktion tritt; es können also eventuell auch beide nebeneinander auftreten.

Gelegentlich eines Versuches,[1] die *o*-Benzoyl-*p*-Nitrobenzoesäure auf diesem Wege darzustellen, um sie mit derjenigen zu vergleichen, die Kliegl[2] durch Oxydation von Phenylnitrofluoren erhalten hatte, habe ich tatsächlich zwei Kondensationsprodukte beobachtet. Der eine Körper war identisch mit der Säure Kliegl's, demnach *o*-Benzoyl-*p*-Nitrobenzoesäure (I); von dem anderen, der in größerer Ausbeute entstanden war, konnte angenommen werden, daß er das zweite erwartete Kondensationsprodukt *o*-Benzoyl-*p*-Nitrobenzoesäure (II) sei, entsprechend den Formeln:





[1] Monatshefte für Chemie, *29* (1908).

[2] Berl. Ber., *38*, 295 (1905).

Da diese Säure bisher unbekannt gewesen ist, habe ich deren eingehende Untersuchung in Angriff genommen. Durch Familienverhältnisse genötigt, das Institut zu verlassen, sehe ich mich veranlaßt, die bisher gewonnenen Resultate zu veröffentlichen.

o-Benzoyl-*m*-nitrobenzoesäure. Die Säure, deren Reindarstellung bereits in der zitierten Notiz mitgeteilt wurde, ist von Aussehen farblos und krystallisiert. Sie löst sich schwer in kaltem Wasser, wenig in kaltem Methylalkohol und Äther, leichter in Essigäther. Aus Methylalkohol haben die Krystalle die Gestalt von quadratischen oder rechteckigen Blättchen, aus Wasser fällt sie in Nadeln aus. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 212° (unkorr.).

Für die Analyse wurde aus Methylalkohol umkrystallisierte Substanz einige Tage über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

0·2055 *g* Substanz gaben 0·4555 *g* Kohlendioxyd und 0·0740 Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_9O_5N$	Berechnet für $C_{14}H_9O_5N+CH_4O$
C.....	60·45	61·96	59·37
H	4·00	3·35	4·30

Die gefundenen Zahlen stehen zwischen jenen, welche sich aus den Formeln der reinen Säure und jener, die ein Molekül Krystallalkohol enthält, berechnen. Es wurde daher untersucht, ob die Substanz beim Erhitzen einen Gewichtsverlust erleidet. Zu dem Zwecke wurde aus Methylalkohol frisch umkrystallisiert, rasch zwischen Filtrierpapier und auf Ton abgepreßt und so verwendet.

1·693 *g* Substanz erlitten einen Gewichtsverlust von 0·172 *g*.

In 100 Teilen:

Gefunden	Berechnet für CH_4O
10·2	10·66

Auch eine Methoxylbestimmung wurde zur Ermittlung des Krystallalkoholgehaltes herangezogen.

0·1945 *g* Substanz gaben 0·1392 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

Gefunden	Berechnet für CH_4O
9·69	10·66

Das Resultat ist in Anbetracht dessen, daß die Krystallalkoholbestimmung auf diese Weise immer zu tiefe Werte gibt, eine hinreichend genaue.

Von der zur Gewichtskonstanz erhitzten Substanz wurde nun eine neuerliche Analyse ausgeführt:

0·1828 *g* Substanz gaben 0·4155 *g* Kohlendioxyd und 0 0545 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_9O_5N$
C.....	61·99	61·96
H.....	3·31	3·35

Die Säure bildet eine Reihe charakteristischer Salze. Versetzt man die wässerige Ammonsalzlösung mit Kupfersulfatlösung, so scheiden sich nach einiger Zeit warzenförmige Krystalle des Kupfersalzes von hellblauer Farbe ab, die in heißem Wasser löslich sind. Mit Bariumchlorid fallen nach längerem Stehen zu Büscheln verwachsene Nadeln des Bariumsalzes aus. Mit Silbernitrat bekommt man bei vorsichtigem Zusatze eine Abscheidung des Silbersalzes in schönen Nadeln, die aus heißem Wasser umkrystallisiert werden können. Durch einen Überschuß des Reagens wird das Salz käsig gefällt. Über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet, wurde dasselbe zur Analyse verwendet.

I. 0·2915 *g* Salz gaben 0·0825 Silber.
II. 0·6270 *g* Salz gaben 0·1780 Silber.

In 100 Teilen:

Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_8O_5NAg$
I	II	
28·3	28·38	28·55

Methylester der *o*-Benzoyl-*m*-nitrobenzoesäure. 2 *g* der Säure wurden in 20 *g* Methylalkohol gelöst und 5 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt, dann 2 Stunden lang am Wasserbade erhitzt. Die Lösung wurde in Wasser gegossen und bis zur alkalischen Reaktion Sodalösung hinzugesetzt. Der Ester, der sich milchig abgeschieden hatte, wurde in Äther aufgenommen, doch würde sich besser Essigäther dazu eignen, in dem er sich leichter löst. Aus Methylalkohol läßt sich der Ester leicht umkrystallisieren und wird daraus in großen sechsseitigen Prismen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei $123^1/_2$ bis 124° (unkorr.).

0·2010 *g* Substanz gaben 0·1515 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

Gefunden	Berechnet für CH_3O
10·1	10·8

Isomerer Methylester der *o*-Benzoyl-*m*-nitrobenzoesäure. Goldschmiedt und Lipschütz[1] und Hans Meyer[2] haben gezeigt, daß die aromatischen *o*-Ketonsäuren zwei Ester bilden, den normalen und den sogenannten Pseudoester. 1 *g* Säure wurde mit einem Überschuß von Thionylchlorid übergossen. In der Kälte trat keine Reaktion ein, erst bei 50 bis 60° tritt Lösung unter Gasentwicklung ein; in gleichem Maße färbt sich die Flüssigkeit intensiv rotviolett. Hierauf wurde an der Pumpe bei 50° der Überschuß des Reagens abgesaugt. Der Rückstand ist stark gefärbt und zähflüssig. Er wurde mit Methylalkohol übergossen und damit eine halbe Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, die Flüssigkeit hierauf in Sodalösung gegossen. Dabei schied sich ein öliger Körper von lichtgelber Farbe ab. Der Versuch, das Öl durch Anreiben mit Methylalkohol zum Erstarren zu bringen, führte nicht zum gewünschten Resultate; beim Erwärmen ging es in

---

[1] Berl. Ber., *36,* 4034 (1903); Monatshefte für Chemie, *25,* 1164 (1904).

[2] Monatshefte für Chemie, *25,* 478 (1904) und *25,* 1177 (1904).

Lösung und schied sich beim Erkalten wieder ab, zu gleicher Zeit zeigten sich aber auch Krystalle am Rande der Schale, die die Gestalt des mit Schwefelsäure erhaltenen Esters besaßen. Nach einigen Stunden, während welcher das Öl unter Alkohol sich selbst überlassen war, war es zu einem Kuchen erstarrt, der nach Schmelz- und Mischschmelzpunkt (123 bis 124°) mit diesem identisch sein mußte. Ein anderer Teil der alkoholischen Lösung des Öles wurde mit Natriummethylat behandelt. Sofort trat prächtige Krystallabscheidung ein. Die Krystalle wurden als der obengenannte Ester identifiziert. Hierauf wurde versucht, aus dem Silbersalz einen isomeren Ester zu gewinnen. Das Salz wurde mit Jodmethyl übergossen. Dabei trat Lösung ein und nach einigen Minuten fiel Jodsilber aus. Nach Verdunsten der Lösung hinterblieb der bei 123 bis 124° schmelzende Ester.

Nichtsdestoweniger kann der isomere Ester leicht erhalten werden, und zwar auf folgendem Wege. Das Säurechlorid, wie man es nach dem Absaugen des Thionylchlorides erhält, ist sehr beständig, nur in Berührung mit sauren Flüssigkeiten unterliegt es einer schnelleren Umwandlung in Säure. Dieses Chlorid wird in Chloroform gelöst und die Lösung behufs Entfernung des noch anhängenden Thionylchlorides mit Sodalösung geschüttelt. Die Chloroformlösung wird hierauf mit Chlorcalcium getrocknet und so weit eingeengt, daß eine konzentrierte Lösung resultiert. Setzt man nun allmählich Methylalkohol in größerer Menge zu, so bildet sich beim Vermischen eine immer reichlicher werdende Krystallabscheidung. Hat man bloß überschichtet, so treten an der Berührungszone zu Büscheln verwachsene nadelartige Krystalle auf. Die Menge des Methylalkohols darf nicht zu klein sein, denn er wird nicht nur zur Veresterung gebraucht, sondern dient auch als Fällungsmittel des darin schwerlöslichen Esters. Beim Verdampfen der Mutterlauge erhält man neuerliche Abscheidung, die jedoch gewöhnlich noch unverändertes Chlorid einschließt. Man kann dasselbe durch Waschen mit Äther entfernen und durch neuerliches Behandeln mit Chloroform und Methylalkohol auch verestern. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ und die erste Abscheidung vollkommen rein. Der Schmelzpunkt dieses

Körpers liegt bei 104 bis 105° (unkorr.). Äther und Methylalkohol lösen nur wenig, Ligroin gar nicht, dagegen ist die Löslichkeit in Chloroform und Essigäther groß. Eine Methoxylbestimmung gab folgende Zahl:

0·194 *g* Substanz gaben 0·1635 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

Gefunden	Berechnet für CH_3O
11·13	10·8

Es wurde auch das Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure herangezogen. Der höher schmelzende Ester löst sich darin mit schwach gelber Farbe, während der bei 105° schmelzende sich mit intensiv gelber Farbe löst, die bald einen roten Stich erhält. Daraus geht hervor, daß der erstere der normale, der letztere der Pseudoester ist.

2-Nitro- und 2-Aminoanthrachinon. Kondensiert man die *o*-Benzoyl-*m*-nitrobenzoesäure zum Nitroanthrachinon, so muß dasselbe resultieren, das Kliegl[1] aus seiner *o*-Benzoyl-*p*-nitrobenzoesäure erhalten und beschrieben hat. Die Überführung geschah mit konzentrierter Schwefelsäure; 2 *g* Säure wurden in 10 cm^3 Schwefelsäure gelöst und eine Stunde lang im siedenden Wasserbade erhitzt, dann in Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert, gewaschen, sehr fein zerrieben und mit Sodalösung ausgekocht, wobei die Hälfte der Säure zurückgewonnen wird. Der Rückstand wurde aus Essigester unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Beim Erkalten scheiden sich schöne gelbgrüne Schüppchen von 2-Nitroanthrachinon ab, wie der Schmelzpunkt 180 bis 181° (unkorr.) und die Überführung in das Aminoanthrachinon mit Hilfe von Zinnoxydulkali nach Kliegl[2] ergab. Der Schmelzpunkt soll nach Perger[3] und Bourcart[4] bei 302° liegen. Ich fand ihn unkorrigiert bei 293 bis 295°.

---

[1] Berl. Ber., *38*, 295 (1905).
[2] Berl. Ber., l. c.
[3] Berl. Ber., *12*, 1567 (1879).
[4] Berl. Ber., *12*, 1418 (1879).

o-Benzoyl-*m*-aminobenzoesäure. Es wurde nun versucht, die Nitrosäure zur Aminosäure zu reduzieren. 2 *g* wurden in Ammoniak gelöst, 14 *g* Ferrosulfat mit Ammoniak in der Siedehitze gefällt und in die heiße Flüssigkeit das Ammonsalz eingetragen. Hierauf wurde noch eine Viertelstunde lang zum Sieden erhitzt. Die Reduktion ist sofort erkenntlich an der Entstehung des Eisenhydroxydes. Die Flüssigkeit wurde davon abgesaugt und solange eingeengt, bis nur mehr schwacher Geruch nach Ammoniak wahrgenommen werden konnte, dann die Säure durch Kalialaun in Siedehitze in Freiheit gesetzt. Nach dem Absaugen des Aluminiumhydroxydes fällt aus der erkaltenden gelben Flüssigkeit die Aminosäure in gelben dichten Nädelchen aus. Im Filtrat davon kann man durch Einengen eine neuerliche Krystallisation erhalten. Die Ausbeute beträgt beiläufig 50%. Die Substanz gibt mit Tierkohle aus heißem Wasser umkrystallisiert derbe, rhombische, gelbe gefärbte Krystalle, die rasch erhitzt im offenen Rohr bei 193 bis 194° (unkorr.) unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen. Im geschlossenen Rohr steigt der Schmelzpunkt nur um 1 bis 2°. Methylalkohol löst die Säure nur langsam in der Wärme, beim Erkalten fällt sie nicht aus und kann auch durch Äther, Chloroform, Ligroin und Essigäther, die sie nicht lösen, aus der alkoholischen Lösung nicht gefällt werden. Doch fällt sie Wasser daraus.

Die Lösung des Ammonsalzes gibt mit Silbernitrat ein schön krystallisierendes Silbersalz, das aus heißem Wasser umkrystallisiert werden kann. Eine Verbrennungsanalyse der Säure gab folgende Zahl:

0·1670 *g* Substanz gaben 0·4300 Kohlendioxyd und 0·0660 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{11}O_3N$
C	70·2	69·7
H	4·4	4·6

Die Substanz hatte sich beim Trocknen bei 100° grünlich verfärbt.

Über Ferro- und Ferridoppelsalze mehrbasischer Säuren

von

A. Scholz.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. April 1908.)

Prof. Skraup hat angeregt, zu versuchen, ob auch andere Säuren wie die Oxalsäure die Eigenschaft haben, daß ihr Ferrodoppelsalz eigentümlicherweise eine gelbe statt grüne und das Ferridoppelsalz eine grüne statt gelbe Farbe hat. In der Literatur finden sich über Doppelsalze der Oxalsäure bei Souchay und Lenssen,[1] bei Werner[2] und bei Eder und Valenta[3] verschiedene Angaben. Nach Eder und Valenta wird zur Darstellung des Kaliumferrooxalates Ferrooxalat mit einer Kaliumoxalatlösung im Kohlensäurestrom gekocht und die filtrierte Lösung (unter möglichstem Abschluß von Luft) allmählich erkalten gelassen. Häufig scheidet sich zuerst eine dichte, harte, gelbe, krystallinische Kruste des Doppelsalzes ab, welche nicht ganz rein, sondern mit Ferrooxalat verunreinigt ist. Nach Abgießen der Lösung und ruhigem Stehen scheidet sich das Doppelsalz in kleinen, glänzenden, durchsichtigen Krystallen von goldgelber Farbe ab. Das krystallisierte Salz muß rasch zwischen Papier abgepreßt werden, da es sich sonst oxydiert. Getrocknet ist es ziemlich luftbeständig und oxydiert sich fast gar nicht, während es im feuchten Zustand begierig Sauerstoff aufnimmt.

---

[1] Annalen, *102,* 35; *103,* 308; *105,* 245.

[2] Soc. *53,* 409.

[3] Zentrallblatt 1880, p. 813.

Diese Angaben habe ich vollständig bestätigt gefunden und das Salz analysiert.

Der Wassergehalt wurde bestimmt, indem getrocknete Kohlensäure über eine in einem Schiffchen befindliche Menge der Substanz geleitet wurde und vor das Rohr, in welchem das Schiffchen sich befand, ein Chlorcalciumrohr geschaltet wurde. Aus dem Gewichtsverlust einerseits und aus der Gewichtszunahme andrerseits wurde der Krystallwassergehalt berechnet. Das Eisen wurde als Hydroxyd durch Ammoniak gefällt, abfiltriert, geglüht und als Oxyd bestimmt. Das Kalium wurde als Sulfat bestimmt. Der Kohlenstoffgehalt wurde mittels Elementaranalyse ermittelt.

0·5642 *g* Substanz gaben 0·0325 *g* H_2O, 0·1360 *g* Fe_2O_3, 0·3013 *g* K_2SO_4.
0·7512 *g* Substanz gaben 0·0416 *g* H_2O, 0·1817 *g* Fe_2O_3, 0·3990 *g* K_2SO_4.
0·2846 *g* Substanz gaben 0·1463 *g* CO_2.
0·3136 *g* Substanz gaben 0·1610 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $FeK_2(C_2O_4)_2+H_2O$	Gefunden	
		I	II
H_2O	5·49	5·76	5·54
Fe	17·07	16·87	16·92
K_2.....	23·78	23·98	23·85
$2C_2$	14·63	14·02	14·24

Von Eder wird weiter angegeben, daß das Salz auch bei Vermischen von Eisenvitriol, Eisenchlorür oder sonstigen Ferrosalzen mit überschüssigem Kaliumoxalat gebildet wird. Ich erhielt zwar auf diese Weise das Salz auch, aber es gelang mir nicht, dasselbe ganz frei von Sulfat, respektive von Chlor zu erhalten.

Über das smaragdgrüne Kaliumferrioxalat mit 6 Mol. Krystallwasser [$Fe_2K_6(C_2O_4)_6+6H_2O$] gibt Eder an, daß es sich beim Vermischen einer Eisenchloridlösung mit so viel Kaliumoxalatlösung bildet, daß die grüne Farbe in eine rote übergeht. In reinerer Form entsteht es bei Vermischen von Ferrioxalat mit Kaliumoxalat. Mischt man eine kalt gesättigte Eisenvitriollösung mit so viel Kaliumoxalatlösung, daß eine klare blutrote Lösung entsteht und läßt die Lösung unter geringem

Luftzutritt stehen, so scheiden sich schöne Krystalle ab. Die Anwesenheit von ein wenig freier Oxalsäure verhindert die Bildung eines basischen Salzes.

Auch für dieses Salz fand ich Eigenschaften und Zusammensetzung bestätigt. Der Gang bei dieser Analyse sowie bei allen folgenden war der gleiche wie beim Ferrosalz. Der Krystallwassergehalt wurde durch Erwärmen auf konstantes Gewicht im Trockenschrank bei 150° bestimmt.

0·6456 *g* Substanz gaben 0·0719 *g* H_2O, 0·1051 *g* Fe_2O_3, 0·3408 *g* K_2SO_4.
0·5322 *g* Substanz gaben 0·0578 *g* H_2O, 0·0865 *g* Fe_2O_3, 0·2855 *g* K_2SO_4.
0·3578 *g* Substanz gaben 0·1870 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $FeK_6(C_2O_4)_6+6H_2O$	Gefunden	
		I	II
H_2O	11·00	11·13	10·86
Fe.....	11·41	11·39	11·37
K	23·83	23·67	24·10
C	14·66	14·25	—

Ferrokaliummalonat.

Ich versuchte zunächst dieses Salz durch Mischen einer gesättigten Lösung von Ferrosulfat mit einer gesättigten und etwa um 1 Mol. überschüssigen Lösung von Kaliummalonat im Kohlensäurestrom herzustellen. Es fiel beim Stehen unter Luftabschluß ein gelbes Salz aus; das Umkrystallisieren desselben gestaltete sich aber sehr schwierig, da das Salz außerordentlich leicht oxydierbar ist. Außerdem war es nicht möglich, durch Umkrystallisieren anhängendes Sulfat zu entfernen. Die Reindarstellung des Salzes gelang aber leicht, als anstatt des Ferrosulfates Ferrojodür verwendet wurde, da dieses mit dem Kaliummalonat Kaliumjodür bildet, welches im Wasser sehr leicht löslich ist. Das Ferrojodür wurde auf folgende Weise dargestellt: In im Kohlensäurestrom ausgekochtes Wasser wurde Eisenpulver eingetragen und dann auf 1 At. Eisen, 2 At. Jod in kleinen Partien hinzugefügt. Die Flüssigkeit erwärmte sich und nahm eine grüne Farbe an, nur ein kleiner Teil des Eisens blieb ungelöst. Nach Abfiltrieren der Lösung wurde auf 1 Mol. Ferro-

jodür, 2 Mol. Kaliummalonat in konzentrierter Lösung beigemengt. Dies alles geschah in einer Kohlensäureatmosphäre, um Oxydation durch Luft zu vermeiden. Die grüne Farbe des Ferrojodürs verschwand sofort und an deren Stelle trat Gelbfärbung auf. Hierauf wurde die Flüssigkeit in einen mit Kohlensäure gefüllten Exsikator gestellt und verdunsten gelassen. Nach einigen Tagen bildeten sich schöne goldgelbe, sehr leicht oxydierbare Krystalle. Sie sind im Wasser leicht löslich, aber nur in kohlensäurehältigem, da sie sich in lufthältigem auch gleichzeitig zersetzen. Auch in einer Kohlensäureatmosphäre können sie nicht längere Zeit unzersetzt aufbewahrt werden. Die Krystallwassergehaltsbestimmung, die auf die gleiche Weise wie beim Ferrokaliumoxalat ausgeführt wurde, ergab 2 Mol. Krystallwasser. Vor der Kohlenstoffbestimmung wurde das Salz von Krystallwassergehalt befreit. Die angegebenen Zahlen sind auf die krystallwasserhältige Substanz umgerechnet.

Die Formel des Salzes ist $FeK_2(C_3H_2O_4)_2+2H_2O$.

0·6582 *g* Substanz gaben 0·0660 *g* H_2O, 0·1368 *g* Fe_2O_3, 0·3123 *g* K_2SO_4.
0·5030 *g* Substanz gaben 0·0498 *g* H_2O, 0·1080 *g* Fe_2O_3, 0·2354 *g* K_2SO_4.
0·3246 *g* Substanz gaben 0·2254 *g* CO_2, 0·0316 *g* H_2O.
0·2782 *g* Substanz gaben 0·1956 *g* CO_2, 0·0252 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
H_2O	9·63	10·03	9·91
Fe.....	14·97	14·54	15·02
K	20·85	21·27	21·02
C	19·25	18·94	19·17
H	1·06	1·09	1·00

Ferrikaliummalonat.

Beim Vermischen der konzentrierten Lösungen von 1 Mol. Ferrichlorid und 3 Mol. Kaliummalonat änderte sich sofort die Farbe von gelb nach grün. Da aber die sich bildenden grünen Krystalle nicht ganz von Kaliumchlorid zu reinigen waren, so wurde ein anderer Weg versucht. Es wurde eine

gewogene Menge von sublimiertem Ferrichlorid in Wasser gelöst, mit Ammoniak gefällt und unter Vermeidung von Verlusten mit Wasser nachgewaschen, bis das Filtrat mit Silbernitrat keine Fällung mehr gab. Das 1 Mol. $FeCl_3$ entsprechende Ferrihydroxyd wurde in die konzentrierte Lösung von $1^1/_2$ Mol. Kaliummalonat und $1^1/_2$ Mol. Malonsäure eingetragen.

In der Kälte zeigte sich auch nach längerem Stehen keine Reaktion. Nach mehrstündigem Kochen und mehrmaligem Eindampfen fast bis zur Trockene verschwand allmählich das Ferrihydroxyd und nahm die Flüssigkeit eine grüne Farbe an. Nach Abfiltrieren von etwas übriggebliebenem Ferrihydroxyd wurde die Flüssigkeit eingeengt. In der Kälte bilden sich dann schöne Krystalle von smaragdgrüner Farbe, welche bei vorsichtigem Auskrystallisieren zu ansehnlicher Größe anwuchsen. Dieselben wurden aus Wasser, in welchem sie leicht löslich sind, umkrystallisiert. Auch durch Alkohol wurden aus einer gesättigten Lösung Krystalle ausgeschieden.

Die Formel des Salzes ist $Fe_2K_6(C_3H_2O_4)_6+4H_2O$.

0·7146 *g* Substanz gaben 0·0521 *g* H_2O, 0·1186 *g* Fe_2O_3, 0·3709 *g* K_2SO_4.
0·5132 *g* Substanz gaben 0·0366 *g* H_2O, 0·0700 *g* Fe_2O_3, 0·2790 *g* K_2SO_4.
0·2587 *g* Substanz gaben 0·1965 *g* CO_2, 0·0372 *g* H_2O.
0·2132 *g* Substanz gaben 0·1612 *g* CO_2, 0·0255 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
H_2O	6·99	7·29	7·13
Fe.....	10·87	11·62	9·54
K	22·72	23·31	24·42
C	20·97	20·74	20·63
H	1·16	1·61	1·34

Ferronatriummalonat.

Beim Mischen von 1 Mol. Ferrojodür mit 2 Mol. Natriummalonat geht die grüne Farbe sofort in Gelb über, aber trotz sorgfältigstem Abschlusse von Luft trübte sich die Flüssigkeit und auch nach mehrmaligem Abfiltrieren trat immer wieder eine Trübung ein und auf der Oberfläche zeigte sich eine Oxydationsschichte.

Ferrinatriummalonat.

Es wurde auf 2 Mol. frisch gefälltes Ferrihydroxyd 3 Mol. Malonsäure und 3 Mol. Natriummalonat genommen. In der Kälte zeigte sich auch hier keine Veränderung. Aber nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad und Eindampfen entstanden wieder smaragdgrüne, durchsichtige Krystalle, welche in Wasser leicht löslich waren. Sie wurden zur Analyse aus Wasser umkrystallisiert.

Die Formel des Salzes ist: $Fe_2Na_6(C_3H_2O_4)_6+4H_2O$.

0·7368 *g* Substanz gaben 0·0660 *g* H_2O, 0·1262 *g* Fe_2O_3, 0·3440 *g* Na_2SO_4.
0·6284 *g* Substanz gaben 0·0524 *g* H_2O, 0·1100 *g* Fe_2O_3, 0·2960 *g* Na_2SO_4.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
H_2O	7·71	8·96	8·34
Fe.....	11·99	12·00	12·25
Na	14·78	15·13	15·26

Ferroammoniummalonat.

Das Salz wurde aus Ferrojodür und malonsaurem Ammon dargestellt. Es färbte sich die Flüssigkeit in kurzer Zeit gelb. Beim Stehen in dem mit Kohlensäure gefüllten Exsikkator über Schwefelsäure krystallisierten gelbliche Krystalle aus. Diese waren zwar in Wasser löslich, aber ein Teil zersetzte sich. Auch an der Luft färbten sie sich rasch braun. Nach Absaugen von der Flüssigkeit unter Luftausschluß und Trocknen zwischen Filtrierpapier wurde der Krystallwassergehalt bestimmt. Es waren 2 Mol. Krystallwasser vorhanden.

Die Formel des Salzes ist: $Fe(NH_3)_2(C_3H_2O_4)_2+2H_2O$.

0·5430 *g* Substanz gaben 0·0610 *g* H_2O, 0·1320 *g* Fe_2O_3.
0·6158 *g* Substanz gaben 0·0699 *g* H_2O, 0·1547 *g* Fe_2O_3.
0·3872 *g* Substanz gaben 0·0329 *g* N.
0·2790 *g* Substanz gaben 0·0239 *g* N.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
H_2O	10·90	11·23	11·35
Fe.....	16·97	16·43	17·56
NH_3	10·30	9·60	10·02

Ferriammoniummalonat.

Es wurde gleichfalls aus Ferrihydroxyd, Malonsäure und malonsaurem Ammon, wie schon beschrieben dargestellt. Die von kleinen Mengen ungelösten Eisenhydroxyds filtrierte grüne Lösung wurde eingedampft zuerst sirupartig zähe, und erst später krystallisierten schöne smaragdgrüne Krystalle aus, welche in Wasser außerordentlich leicht löslich sind.

Die Formel des Salzes ist: $Fe_2(NH_3)_6(C_3H_2O_4)_6+4H_2O$.

0·8563 *g* Substanz gaben 0·0741 *g* H_2O, 0·1544 *g* Fe_2O_3.
0·6912 *g* Substanz gaben 0·0589 *g* H_2O, 0·1270 *g* Fe_2O_3.
0·3141 *g* Substanz gaben 0·0283 *g* N.
0·2576 *g* Substanz gaben 0·0239 *g* N.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
H_2O	8·02	8·65	8·52
Fe.....	12·47	12·62	12·86
NH_3	11·36	10·95	11·26

Salze der Bernsteinsäure.

Nach dem Vermischen von 1 Mol. frisch bereitetem Ferrojodür und 2 Mol. Kaliumsuccinat verschwand die grüne Farbe nach viertelstündigem Stehen unter Luftabschluß und es trat Gelbfärbung ein. Aber schon nach mehrstündigem Stehen im mit Kohlensäure gefüllten Gefäß trat eine Trübung der Flüssigkeit ein, die sich immer wieder bildete und sich vermehrte. Es war eine Zersetzung aufgetreten. Bei den Versuchen zur Darstellung des Ferrikaliumsalzes bildete sich stets das basische Salz des Eisens $[Fe(OH)(C_4H_4O_4)_2]$. Es wurden wie bei der Malonsäure auf 1 Mol. Ferrichlorid 3 Mol. bernsteinsaures Kalium genommen. Gleich beim Zusammenschütten der höchst konzentrierten Flüssigkeiten schied sich ein braunroter amorpher Niederschlag ab. Auch beim längeren Kochen des Breies auf dem Wasserbade veränderte er sich nicht. Nach gutem Auswaschen mit Wasser und Abpressen zwischen Filtrierpapier und Aufstreichen auf Tonplatten wurde das amorphe Salz im

Trockenschrank auf konstantes Gewicht gebracht. Dieses Salz wurde schon von Döpping[1] dargestellt.

0·6322 *g* Substanz gaben 0·1712 *g* Fe_2O_3.
0·5918 *g* Substanz gaben 0·1596 *g* Fe_2O_3.
0·3254 *g* Substanz gaben 0·3608 *g* CO_2, 0·0617 *g* H_2O.

In 100 Teilen:	Berechnet	Gefunden	
		I	II
Fe.....	18·36	18·95	18·87
C	31·47	30·23	—
H	2·95	2·12	—

Doppelsalze der Glutarsäure.

Beim Mischen von 1 Mol. Ferrojodür und 2 Mol. glutarsaurem Kalium ging die grüne Farbe in kurzer Zeit in eine gelbe über, aber trotz sorgfältigstem Luftabschluß traten braune Oxydationsschichten auf.

Bei den Versuchen zur Herstellung des Ferrikaliumsalzes wurde auf dieselbe Art wie bei der Bernsteinsäure vorgegangen. Es bildete sich aber auch hier nicht das Doppelsalz, sondern das basische Ferrisalz der Glutarsäure $[Fe(OH)C_5H_6O_4)_2]$. Gleich beim Zusammengießen der Lösungen bildete sich ein braunroter Niederschlag, der in Wasser unlöslich war. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade trat keine Veränderung ein. Nach gutem Auswaschen der amorphen Masse wurde das Salz auf die gleiche Weise wie das bernsteinsaure Salz getrocknet.

0·6074 *g* Substanz gaben 0·1532 *g* Fe_2O_3.
0·8534 *g* Substanz gaben 0·2207 *g* Fe_2O_3.
0·3470 *g* Substanz gaben 0·4516 *g* CO_2, 0·1090 *g* H_2O.

In 100 Teilen:	Berechnet	Gefunden	
		I	II
Fe.....	16·82	17·65	18·10
C	36·04	35·49	—
H	3·90	3·52	—

[1] Annalen, *47*, 253.

Dieses Salz wurde zuerst von Arppe[1] dargestellt. Da die Resultate bei den Salzen der Bernsteinsäure und der Glutarsäure die gleichen waren, so steht zu erwarten, daß sich auch bei den kohlenstoffreicheren Säuren dieser Reihe keine Ferridoppelsalze mehr bilden und die Ferrodoppelsalze immer zersetzlicher werden.

Ich habe weiter versucht, Eisenkaliumdoppelsalze der Essigsäure darzustellen.

Um das Ferrokaliumacetat zu erhalten, wurde auf 1 Mol. Ferrojodür 4 Mol. Kaliumacetat genommen. Die grüne Farbe der Lösung von Ferrojodür ging zwar gleich in eine gelbe über, aber schon im Laufe von einer Stunde schied sich auch in einer Kohlensäureatmosphäre auf und in der Flüssigkeit eine braune Masse ab und diese vermehrte sich immer mehr.

Um das Ferrikaliumacetat darzustellen, wurde auf 1 Mol. Ferrichlorid 6 Mol. Kaliumacetat genommen. Als Lösungsmittel diente zuerst Wasser. Es entstand eine blutrote klare Flüssigkeit. Da sich aber das sich bildende Kaliumchlorid nicht von der sich bildenden Substanz trennen ließ, so wurde als Lösungsmittel Alkohol genommen, da in diesem das Kaliumchlorid unlöslich ist. Es schied sich dieses auch sofort beim Vermischen der Lösungen ab und hatte die Flüssigkeit eine blutrote Farbe. Es schieden sich beim Verdunsten dieser im Exsikkator blutrote Krystalle ab, die bald in ein rötliches Pulver zerfielen. Dieses Salz ist aber kein Doppelsalz, sondern hat die Formel $Fe(C_2H_3O_2)_3$; es wurde bereits von E. Mayer[2] dargestellt. Das auf konstantes Gewicht gebrachte Salz ergab bei der Analyse folgende Resultate.

0·4658 *g* Substanz gaben 0·1568 *g* Fe_2O_3.
0·5608 *g* Substanz gaben 0·1712 *g* Fe_2O_3.
0·3582 *g* Substanz gaben 0·1210 *g* H_2O, 0·3700 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
Fe.....	24·03	23·54	21·36
C	30·90	28·04	—
H	3·86	3·75	—

[1] Annalen, *66*, 79.
[2] J., 1856, 487.

Bei den Versuchen zur Darstellung der Ferro- und Ferrikaliumtartrate wurden auf 1 Mol. Ferrojodür 2 Mol. neutrales Kaliumtartrat genommen. Es schied sich eine weiße, sehr schwer abzusaugende Masse ab, die sich aber gleich grünlich färbte und verharzte.

Zur Bildung des Ferrikaliumtartrates wurde auf 1 Mol. Ferrichlorid 3 Mol. Kaliumtartrat genommen. Es schied sich sofort eine gelbe krystallinische Masse ab, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich war und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser sich als Weinstein erwies.

Bei der Fumarsäure wurde, um das fumarsaure Ferrokaliumsalz zu erhalten, auf 1 Mol. Ferrojodür 2 Mol. fumarsaures Kalium genommen. Die anfangs grüne Flüssigkeit ging in eine gelbe über und auch hier zeigte sich im Laufe von wenigen Stunden, daß sich die Lösung mit einer braunen Haut überzog und sich die Flüssigkeit infolge von Oxydation trübte.

Bei den Versuchen zur Herstellung des fumarsauren Ferrikaliumsalzes wurde auf 1 Mol. Ferrichlorid 3 Mol. fumarsaures Kalium genommen. Es färbte sich die gemischte Flüssigkeit blutrot und es schied sich sofort ein amorpher Niederschlag, ähnlich dem Ferrihydroxyd ab. Dieser wurde, da er in Wasser unlöslich ist, gut ausgewaschen, durch Erwärmen im Trockenschrank auf konstantes Gewicht gebracht und dann analysiert.

Wahrscheinlichste Formel: $Fe(OH)(C_4H_2O_4)_2$.

0·4678 *g* Substanz gaben 0·1646 *g* Fe_2O_3.
0·6408 *g* Substanz gaben 0·2286 *g* Fe_2O_3.
0·3820 *g* Substanz gaben 0·3858 *g* CO_2, 0·0693 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
Fe.....	18·60	24·61	25·07
C	31·89	27·54	—
H	1·66	2·03	—

Dieses Salz wurde zuerst von Rieckher[1] dargestellt.

Bei den Versuchen, das maleinsaure Ferrokaliumsalz aus Ferrojodür und maleinsaurem Kalium darzustellen, ging die

[1] Annalen, *49*, 31.

anfangs grüne Farbe der Lösung wieder in 10 bis 20 Minuten in eine gelbe über; aber auch hier zeigte sich in wenigen Stunden eine braune Oxydationsschicht und auch die Flüssigkeit selbst trübte sich.

Beim Ferrikaliumsalz wurde auf 1 Mol. Ferrichlorid 3 Mol. maleinsaures Kalium genommen. Es entstand eine blutrote Flüssigkeit, welche zum Unterschied von der Fumarsäure nur beim Erwärmen am Wasserbad einen Niederschlag gab, der sich beim Erkalten aber wieder löste. Um die Substanz rein von Kaliumchlorid zu erhalten, wurde die heiße Flüssigkeit abgesaugt und mit heißem Wasser nachgewaschen. Nun blieb eine amorphe Masse zurück, die im Trockenschrank auf konstantes Gewicht gebracht wurde. Die Analyse ergab folgende Resultate:

0·5136 *g* Substanz gaben 0·1718 *g* Fe_2O_3.
0·4932 *g* Substanz gaben 0·1698 *g* Fe_2O_3.
0·2744 *g* Substanz gaben 0·2554 *g* CO_2, 0·0542 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
Fe.....	18·60	23·46	24·08
C	31·89	26·58	—
H	1·66	2·21	—

Die wahrscheinlichste Formel ist $Fe(OH)(C_4H_2O_4)$.

Bei den Versuchen zur Darstellung des Ferrokaliumsalzes der Apfelsäure aus Ferrojodür und Kaliummalat entstand eine grüne Flüssigkeit, bei der auch in mit Kohlensäure gefüllten Gefäßen auf der Oberfläche eine Haut so rasch eintrat, daß nicht einmal konstatiert werden konnte, ob vorübergehend eine Gelbfärbung eingetreten war. Auch das Ferrikaliummalat konnte nicht in Substanz isoliert werden.

Es ist also bei meinen Versuchen nur die Darstellung der malonsauren Doppelsalze gelungen. Von diesen aber auch nicht die des Ferronatriummalonates. Beim Ferrokalium- und Ammoniummalonat finden wir eine große Übereinstimmung. Sowohl der Krystallwassergehalt als auch die Farbe, Löslichkeit und leichte Oxydationsfähigkeit stimmen überein. Die drei Ferridoppelsalze, das Ferrikalium, das Ferrinatrium

und das Ferriammoniummalonat zeigen ebenfalls große Ähnlichkeiten. Der Krystallwassergehalt, die Farbe und die Gestalt der Krystalle sind die gleichen. Abweichend ist nur die viel größere Löslichkeit des Ferriammoniumsalzes.

Bei den übrigen Säuren ist die Bildung eines Ferrosalzes nicht gelungen. Bei den Versuchen zur Herstellung der Ferrodoppelsalze trat immer eine Oxydation auf. In den meisten Fällen ließ sich aber doch der Farbenumschlag in Gelb konstatieren, so daß anzunehmen ist, daß alle diese sehr unbeständigen Ferrodoppelsalze gelb gefärbt sind wie das der Malon- und Oxalsäure.

Bei den Versuchen zur Darstellung der Ferridoppelsalze bildete sich bei der Essigsäure das einfache Ferrisalz, während die Bernsteinsäure, die Glutarsäure, die Fumarsäure und die Maleinsäure das basische Ferrisalz gaben. Die basischen Salze von diesen Säuren sind alle, bis auf das der Maleinsäure, bereits bekannt. Zum Unterschied von diesen zeigt das maleinsaure basische Ferrisalz die Eigenschaft, daß es nur beim Erwärmen der Lösung ausfällt.

Über einige Gelatosen

von

Zd. H. Skraup und **F. Hummelberger.**

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. April 1908.)

Die Hydrolyse der Proteïne wurde, wenn es sich um die Gewinnung von Albumosen und Peptonen handelte, bisher meist durch Enzyme oder sehr verdünnte Säuren und deshalb aus experimentellen Gründen bei relativ großer Verdünnung durchgeführt. Wir haben versucht, ob sie auch mit relativ konzentrierten Säuren bequem auszuführen ist. Weiter haben wir versucht, die seit langer Zeit angewendete Trennung der Produkte durch Ammonsulfat in eine bequemere Form zu bringen.

Wir haben zu diesen Versuchen zunächst das Glutin verwendet, welches infolge seiner Löslichkeit in Wasser und Säuren sich gut eignet. Dabei haben wir von vornherein verzichtet, individuelle Stoffe zu gewinnen, und uns begnügt, Fraktionen zu erhalten, welche durch ihre Löslichkeit, beziehungsweise Fällbarkeit dem Ammonsulfat gegenüber einen gewissen Gattungscharakter haben.

Es wurde bei diesen auch verzichtet, die elementare Zusammensetzung festzustellen, und haben wir diese verschiedenen Gattungen lediglich hydrolysiert und von den einfachen Spaltungsprodukten jene bestimmt, die in größeren Mengen zu erwarten waren und für die brauchbare Methoden vorliegen.

Im Glutin selber ist Glykokoll, Glutaminsäure, Lysin und Arginin in ziemlich großen Mengen nachgewiesen worden, alle

anderen Aminosäuren in kleinen; deshalb haben wir uns bei den Bestimmungen auf die vier genannten Verbindungen und auf das Histidin beschränkt, welches nach der Kossel-Kutscherschen Methode neben dem Arginin leicht bestimmt werden kann.

Es hat sich bei unseren Untersuchungen zunächst für das Glutin gezeigt, daß der Gehalt an Glutaminsäure viel höher gefunden wird, als er von E. Fischer (0·9%) vermittels der Estermethode ermittelt worden ist, wenn man nach Horbaczewski, beziehungsweise Hlasiwetz die Glutaminsäure nach erfolgter Hydrolyse als Salzsäureverbindung abscheidet.

Auf die Glutaminsäureausbeute hat überdies die Art der Hydrolyse großen Einfluß. Ein und dieselbe Gelatinsorte (französische Goldmarke) ergab, auf Trockensubstanz gerechnet, 13·9% Glutaminsäure, als nach Horbaczewski gearbeitet wurde,[1] und nur 10·1%, als die von E. Fischer für die Hydrolyse beschriebenen Verhältnisse eingehalten wurden.

In beiden Fällen erhielten wir dagegen viel weniger Glykokoll, als E. Fischer (16·5%) sowie Levenne (16·38%) angegeben haben und der eine von uns bei früheren Gelegenheiten auch beobachtet hat, nämlich diesmal übereinstimmend 9·6 und 9·7%. Wiederholte Veresterung der Mutterlauge vermehrte den Glykokollester nicht; es muß deshalb die Möglichkeit erwogen werden, daß das käufliche Glutin je nach Umständen verschiedenen Glykokollgehalt hat. Solche Differenzen sind bei Proteïnen ja schon vielfach beobachtet worden.

Die partielle Hydrolyse des Glutins behufs Gewinnung der Albumosen haben wir mit 25prozentiger Schwefelsäure vorgenommen. Diese hat schon Levenne[2] verwendet, aber kochend, wobei die Hydrolyse nahezu vollständig ist.

Es hat sich gezeigt, daß 25prozentige Schwefelsäure bei Zimmertemperatur außerordentlich langsam einwirkt, viel rascher bei 50°, und daß bei dieser Temperatur nach etwa 7 Stunden eine Abnahme der geringen, durch Ammonsulfat

---

[1] Siehe den experimentellen Teil.

[2] Zeitschr. physiol. Chemie, *49*, 247.

noch aussalzbaren Anteile nicht mehr wahrzunehmen ist. Unter diesen Umständen erfolgt der Abbau bis zu den einfachen Aminoverbindungen nur untergeordnet.

Beim fraktionellen Aussalzen hat sich weiterhin gezeigt, daß die Fällungen von verschiedener Fällbarkeit sich gegenseitig mitreißen, beziehlich in Lösung halten und daß auch bei wiederholtem Lösen und Wiederausfällen solches stattfindet. Dieses Mitreißen gilt auch für die in gesättigtem Ammonsulfat löslichen Anteile. Doch war für diese eine konstante Abnahme zu beobachten, so daß die schließlich durch Ammonsulfat erhaltenen Fällungen praktisch von solchen »Peptonfraktionen« frei sind.

Zu den vielen Fehlerquellen dieser Methode gehören zwei, welche bisher nicht besonders berücksichtigt worden sind. Einmal die, daß bei Beseitigung des Ammonsulfates durch Baryt das Bariumsulfat etwas von organischer Substanz mitreißt und das anderemal, daß beim Auskrystallisieren von Ammonsulfat dieses ganz erhebliche Mengen organische Substanz zurückhält.

Wir haben ermittelt, daß in der rund 14 *kg* betragenden Menge von Ammonsulfat, die bei unseren Versuchen durch Auskrystallisieren und durch Waschen mit verdünntem Alkohol wieder gewonnen wurde, nicht weniger wie 115 *g* organische Substanz enthalten waren.

Über die Details dieser Trennung sei auf den experimentellen Teil verwiesen.

Die in Ammonsulfat löslichen Peptonfraktionen wurden schließlich durch Dialyse gereinigt. Nach mehrtägiger Dialyse war die in das Dialysat übergehende Menge auf ein nicht mehr abnehmendes Minimum gesunken. Durch diese Abnahme und durch besondere andere Versuche ließ sich nachweisen, daß die einfachsten Spaltungsprodukte des Glutins überhaupt nur in kleiner Menge entstanden waren und beim Dialysieren vollständig weggebracht werden.

Die Albumosen verschiedener Löslichkeit und das Peptongemenge wurden bei der Hydrolyse und allen folgenden Operationen möglichst gleich behandelt. Der Gehalt an Histidin und Arginin war bei ihnen nahezu gleich und ebenso fast gleich wie im Glutin.

Auffällige Unterschiede zeigten sich aber für das Lysin, das Glykokoll und die Glutaminsäure. Ersteres und auch die Glutaminsäure ist in um so geringeren Mengen vorhanden, je leichter aussalzbar das Proteïn ist; für das Glykokoll gilt gerade das Umgekehrte.

Levenne[1] hat die durch Einwirkung von Trypin, Pepsin und Papaïn entstehenden Gelatosen, wenn auch weniger durchgreifend, durch Ammonsulfat in leichter und schwerer fällbare zerlegt und diese von ihm Proto- und Deuteroglutosen genannten Albumosen und das Tryptopepton auf ihren Glykokollgehalt untersucht. Er kam, was den Glykokollgehalt der leichter durch Ammonsulfat fällbaren »Protogelatose« und des Peptons betrifft,, zu ganz denselben Beobachtungen wie wir bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure. Bei der schwerer fällbaren »Deuterogelatose« fand er den Glykokollgehalt aber sogar höher wie in der Protogelatose, während wir ihn niedriger fanden.

Ob diese Differenz auf die verschiedenen Versuchsbedingungen zurückgeführt werden muß, können wir nicht entscheiden. Jedenfalls hat die von uns beobachtete Regelmäßigkeit in der Abnahme eine gewisse Wahrscheinlichkeit für sich.

Nach Levenne ist der Glykokollgehalt in den Gelatosen größer wie im Glutin. Wir finden für die leichtest fällbare auch einen etwas größeren Gehalt. Die Differenz ist aber so gering, daß sie auf Versuchsfehler zurückgeführt werden könnte.

Schließlich sei bemerkt, daß bei den von uns eingehaltenen Bedingungen die Produkte der Hydrolyse mit sehr geringen Verlusten erhalten werden.

Unter Berücksichtigung und Umrechnung eines Verlustes erhielten wir aus 1700 *g* trockener Gelatine im ganzen 236 *g* Albumosen, 1100 *g* Rohpepton und im Ammonsulfat waren 115 *g* organische Substanz eingeschlossen. Ungerechnet die vom Bariumsulfat mitgerissenen Mengen, waren also rund 85% der Gelatine wieder auffindbar.

---

[1] Zeitschr. physiol. Chemie, *37*, 81; *41*, 8.

Experimenteller Teil.

Wird Glutin mit der fünffachen Menge 25prozentiger Schwefelsäure übergossen und öfter geschüttelt, so ist nach etwa einer halben Stunde eine dicke Lösung entstanden. Proben, mit dem gleichen Volum kalt gesättigter Ammonsulfatlösung versetzt, geben reichliche Niederschläge, deren Filtrat anfänglich schon mit $^1/_5$ Volum Ammonsulfat neue Niederschläge geben, während später eine Opaleszenz eintritt. Nach 24 Stunden wurde mit konzentriertem Ammoniak neutralisiert und gesättigte Sulfatlösung zugesetzt. Es zeigte sich, daß nach Halbsättigung fast vollständige Fällung eingetreten ist; denn nachfolgende Zweidrittelsättigung gab einen sehr geringen Niederschlag; nach Zweidrittelsättigung trat durch weiteren Zusatz von Sulfat nur mehr Opaleszenz ein.

Um eine annähernde Vorstellung über die in der Kälte vorgehende Veränderung zu erhalten, wurden 50 *g* Gelatine in 250 cm^3 25prozentiger Säure gelöst. Nach ungefähr 64 Stunden gibt das gleiche Volum Ammonsulfat ohne vorherige Neutralisation keine Fällung mehr, wohl aber das fünffache. Nach weiteren 10 Stunden wurde unter guter Kühlung mit Ammoniakgas schwach alkalisch gemacht und mit 2·5 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure wieder angesäuert. Hiedurch wurde Halbsättigung durch Ammonsulfat erzielt. Die Fällung, zweimal mit halbgesättigter Sulfatlösung durchgeknetet, wog feucht 36 *g*. Filtrat und Waschwässer, mit festem Sulfat vollständig gesättigt, gaben 26 *g* Fällung.

Nach Wiederauflösen der 36 *g* in 200 cm^3 Wasser fielen schon nach Zweidrittelsättigung 30 *g* aus und das Filtrat gab nach völliger Sättigung fast keine Fällung mehr. Ähnliches war bei den nach Ganzsättigung ausgefallenen 26 *g* zu beobachten, die, in 200 cm^3 Wasser gelöst, nach Zweidrittelsättigung 17 *g* und im Filtrat nach Ganzsättigung dann nichts mehr abschieden.

Rascher geht die Hydrolyse natürlich in der Wärme vor sich.

Bei 50° nahmen die Fällungen, die anfänglich bei Zusatz des gleichen Volums Sulfatlösung eintraten, rasch ab,

nach $4^1/_2$ Stunden traten sie überhaupt nicht mehr auf und nach 7 Stunden war die Fällung durch das fünffache Volum eben nur noch wahrnehmbar und verminderte sich bei noch längerem Erwärmen dann nicht mehr merklich.

Bei einem Versuche wurden 100 *g* Glutin (lufttrocken mit einem Wassergehalte von 16·1%) 7·5 Stunden auf 50° erwärmt. Nach dem Einleiten von Ammoniakgas (Halbsättigung) und Zusatz von 5 cm^3 Schwefelsäure fiel nun nichts mehr aus; nach Ganzsättigung mit festem Salz betrug die Fällung aber 74 *g*.

Diese, in 500 cm^3 Wasser gelöst, schied, zu zwei Dritteln gesättigt, 38 *g*, das Filtrat nach Ganzsättigung 17 *g* ab, verminderte sich also sehr wesentlich.

Betreffend dieser und der später angeführten Wägungen sei ausdrücklich hervorgehoben, daß sie naturgemäß sehr rohe sind und nur einen Vergleichswert haben. Diese Fällungen schließen außerordentlich viel Wasser ein, dessen Menge sehr wechselt, und die durch Ganzsättigung erzielten außerdem auch noch leicht ungelöstes Salz.

Durch systematisches Auflösen der 38 *g* in je 500 cm^3 Wasser und jedesmalige Zweidrittelsättigung nahm die Menge auf 27, 19, 15 und 12 *g* ab; die Abnahme wurde demnach immer geringer und war nicht größer als bei der Umfällung oder dem Umkrystallisieren eines nicht ganz unlöslichen Stoffes sonst. Die Filtrate geben, ganz gesättigt, Fällungen, welche der jedesmaligen Verminderung beim vorhergehenden Umfällen durch Zweidrittelsättigung ungefähr entsprechen.

Die durch wiederholtes Umfällen durch Zweidrittelsättigung schließlich erhaltenen 12 *g* wurden in Wasser gelöst, mit Baryt von Schwefelsäure befreit, der überschüssige Baryt mit Kohlensäure gefällt und im Vakuum zur Trockene gebracht. Der Rückstand war nahezu weiß, nicht hygroskopisch und bis auf einen geringen Rest in 80prozentigem Alkohol löslich.

Der großen Differenz wegen zwischen dem Gewicht in feuchtem und trockenem Zustande (12 *g* und 4 *g*) haben wir das ausgefällte Barium-Sulfat-Carbonatgemisch mit verdünnter Essigsäure ausgekocht. Die von allen anorganischen Verunreinigungen befreite Lösung hinterließ nur 0·1 *g*, die zur Hälfte aus Gips bestand.

Andrerseits zeigte sich, daß die durch die erste Ganzsättigung erhaltene Fällung von 17 *g*, in 500 cm^3 Wasser gelöst, bei Ganzsättigung nur mehr 6 *g* abschied, so daß bei den ersten Fällungen Stoffe mit niederfallen, die in gesättigtem Ammonsulfat löslich sind.

Um über deren Menge und Verteilung Aufschluß zu erhalten, wurden die fünf ersten Filtrate von den durch Ganzsättigung erhaltenen Fällungen durch Eindampfen und durch Extraktion mit Alkohol vom Sulfat möglichst befreit, die Schwefelsäure mit Baryt genau ausgefällt und das Filtrat vom Bariumsulfat bis zur Staubtrockene eingedampft. Die Rückstände betrugen 36, 9, 3, 2, 1 *g*, so daß sicher ist, daß die Hauptmenge schon in dem ersten Filtrat, aber noch erhebliche Mengen in den unmittelbar darauf folgenden enthalten sind. Die letzten können möglicherweise schon wieder Stoffe enthalten, die beim Sättigen mit Sulfat ausfallen, aber doch nicht ganz unlöslich sind.

Aller Wahrscheinlichkeit nach gehen in die gesättigte Salzlösung auch einfach zusammengesetzte Spaltungsprodukte der Hydrolyse über. Wir haben uns wenigstens beim Glykokoll überzeugt, daß es in gesättigter Ammonsulfatlösung relativ leicht löslich ist; Tyrosin dürfte ungefähr so schwer löslich sein wie in Wasser. Es war auch voraussichtlich, daß bei der Dialyse diese einfachen Spaltungsprodukte rascher diffundieren werden als peptidartige Stoffe. Um aber einen annähernden Maßstab zu gewinnen, haben wir einen Versuch ausgeführt, bei welchem Gelatine (10 *g*) durch 24 Stunden am Wasserbade mit der zehnfachen Menge Salzsäure erwärmt wurde, also ein vollständiger Zerfall anzunehmen war. Nach Zusatz von 5 *g* konzentrierter Schwefelsäure wurde durch wiederholtes Eindampfen die überschüssige Salzsäure möglichst entfernt, mit Tierkohle sodann entfärbt, auf 100 cm^3 verdünnt und in einen Pergamentpapierschlauch gefüllt.

Nach 13 stündigem Stehen waren schon 4·7 *g* diffundiert; von da ab nahm der Rückstand der Dialysate immer mehr ab. Als die Abnahme in Stillstand gekommen war, wurde das erste Dialysat und der Inhalt des Schlauches gleichmäßig mit Phosphorwolframsäure gefällt, im Filtrat die

Phosphorwolframsäure ausgefällt und endlich in bekannter Weise verestert. Die Gewichte der Fällungen durch Phosphorwolframsäure waren merkwürdigerweise nahezu gleich (6 *g*). Aus dem ersten Dialysat erhielten wir sehr reichlich das Chlorhydrat des Glykokollesters, aus dem Inhalte des Schlauches nichts.

Vollständige Hydrolyse der Gelatine.

Es ist im einleitenden Abschnitte schon erwähnt worden, daß über den Gehalt an Glutaminsäure in der Gelatine die Angaben stark auseinandergehen. E. Fischer hat durch die Estermethode bloß 0·9%, Horbaczewski durch direkte Krystallisation der Salzsäureverbindung 14% Glutaminsäure gefunden. Wir haben untersucht, ob die Art der Hydrolyse einen Einfluß hat und dieselbe Gelatinesorte nach den Vorschriften von Horbaczewski und E. Fischer zerlegt.

500 *g* Gelatine wurden in 1 *l* Salzsäure (D. 1·19) in der Kälte gelöst, dann eine Lösung von 30 *g* krystallisiertem Zinnchlorür in 1 *l* Wasser zugefügt und 72 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Um das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausfällen zu können, mußte auf das vierfache Volum verdünnt werden. Das Filtrat von Schwefelzinn wurde auf 750 cm^3 eingeengt, mit Salzsäure unter Kühlung in Eis gesättigt, geimpft und im Eisschranke vier Tage unter zeitweisem Rühren belassen.

Nach dem Verdünnen mit eisgekühltem Alkohol wurde abgesaugt, mit Alkohol die Mutterlauge verdrängt, auf Tontellern abgepreßt, dann bei höherer Temperatur zur Gewichtskonstanz getrocknet und der mit auskrystallisierte Gips durch Lösen in 50 prozentigem Weingeist abgetrennt. Auf wasserfreie Gelatine gerechnet, wurden 13·9% freie Glutaminsäure erhalten.

Die alkoholischen Filtrate, nach E. Fischer auf Glykokollester verarbeitet, gaben 75 *g* der Salzsäureverbindung, entsprechend 9·6% Glykokoll. Nach zweimaliger Esterifikation der Mutterlauge krystallisierte nichts mehr aus. Zum Vergleiche wurde dieselbe Gelatine (100 *g*) nach Fischer hydrolysiert, auf 150 cm^3 eingedampft und in der eben beschriebenen

Art die salzsaure Glutaminsäure abgeschieden. Erhalten 10·1% freie Glutaminsäure. Es ist nicht unmöglich, daß die Mehrausbeute, welche die Horbaczewski'sche Modifikation gibt, lediglich daher rührt, daß der Zusatz von Zinnsalz und das Ausfällen des Zinns durch Schwefelwasserstoff, wobei nahezu völlige Entfärbung eintritt, Verunreinigungen beseitigt, welche das Auskrystallisieren der Glutaminsäure sonst teilweise verhindern.

Das Filtrat des Glutaminsäurechlorhydrates gab nach der ersten Veresterung salzsauren Glykokollester in einer 9·7% Glykokoll entsprechenden Menge, die alkoholische Mutterlauge bei dreimaliger Veresterung keine weitere Krystallisation.

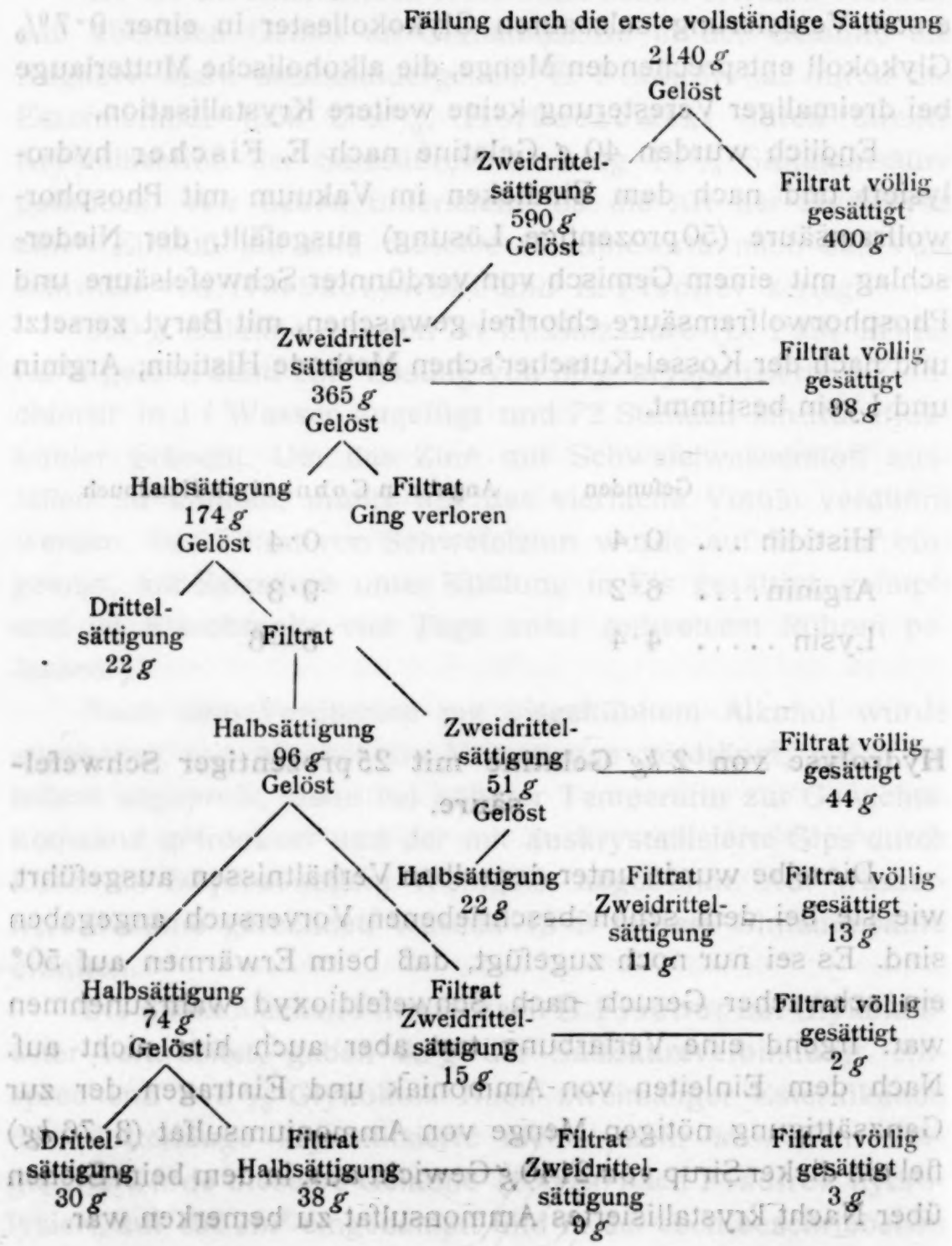
Endlich wurden 40 *g* Gelatine nach E. Fischer hydrolysiert und nach dem Eindicken im Vakuum mit Phosphorwolframsäure (50prozentige Lösung) ausgefällt, der Niederschlag mit einem Gemisch von verdünnter Schwefelsäure und Phosphorwolframsäure chlorfrei gewaschen, mit Baryt zersetzt und nach der Kossel-Kutscher'schen Methode Histidin, Arginin und Lysin bestimmt.

	Gefunden	Angabe in Cohnheim's Handbuch
Histidin ...	0·4	0·4
Arginin....	6·2	9·3
Lysin	4·4	5—6

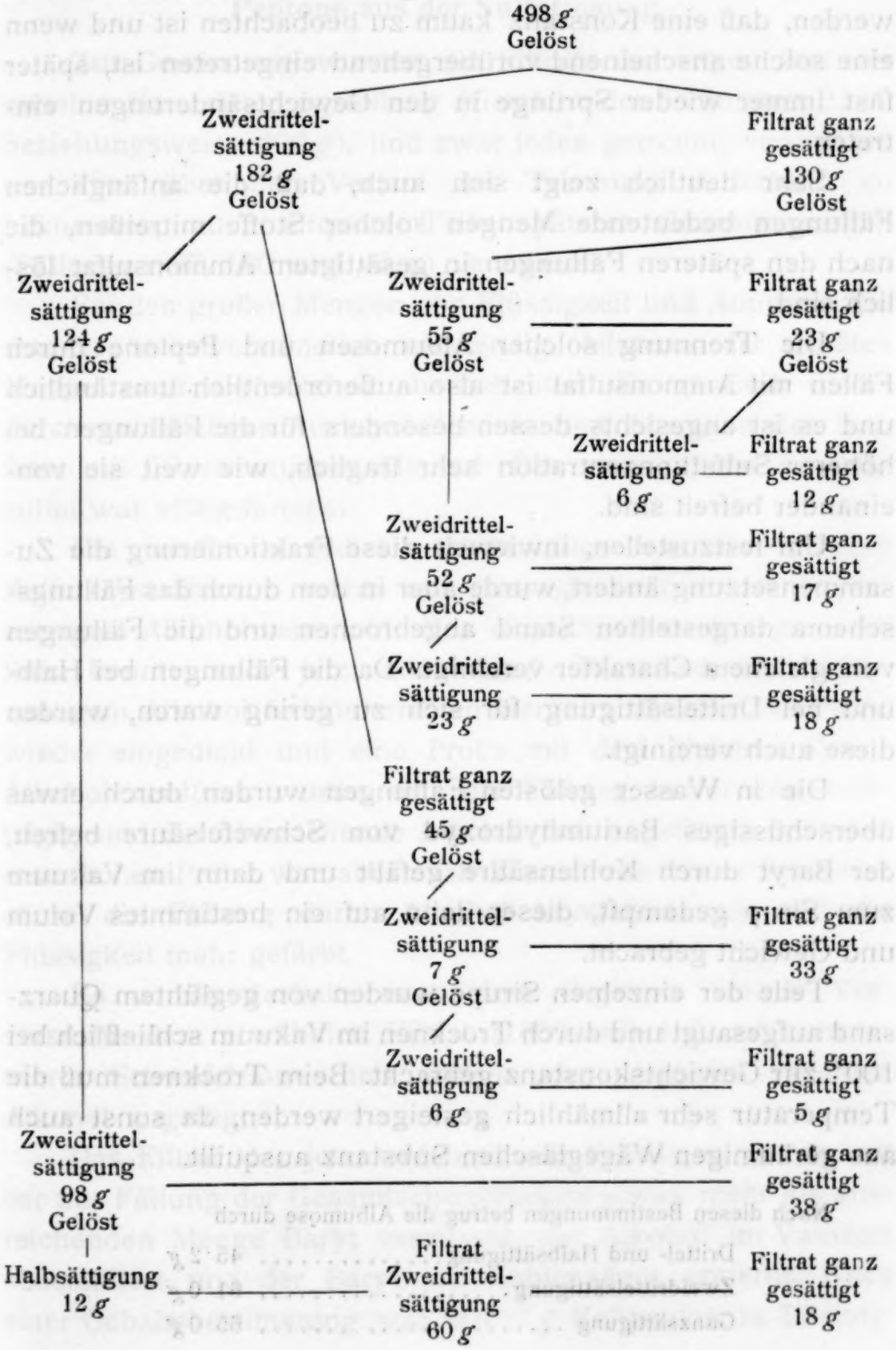
Hydrolyse von 2 *kg* Gelatine mit 25prozentiger Schwefelsäure.

Dieselbe wurde unter denselben Verhältnissen ausgeführt, wie sie bei dem schon beschriebenen Vorversuch angegeben sind. Es sei nur noch zugefügt, daß beim Erwärmen auf 50° ein schwacher Geruch nach Schwefeldioxyd wahrzunehmen war. Irgend eine Verfärbung trat aber auch hier nicht auf. Nach dem Einleiten von Ammoniak und Eintragen der zur Ganzsättigung nötigen Menge von Ammoniumsulfat (3·76 *kg*) fiel ein dicker Sirup von 2140 *g* Gewicht aus, in dem beim Stehen über Nacht krystallisiertes Ammonsulfat zu bemerken war.

Die Fällung wurde in der zehnfachen Menge Wasser gelöst. Ein sehr kleiner Teil blieb unlöslich; er zeigte auch nach sehr gutem Waschen die Biuretreaktion. Die abfiltrierte Lösung wurde mit Ammonsulfat nach folgendem Schema fraktionell gefällt. Es sei noch bemerkt, daß jede Fällung in der zehnfachen Menge Wasser aufgelöst und die für den angegebenen Sättigungsgrad berechnete Menge festes Ammonsulfat fein gepulvert unter gutem Rühren eingetragen wurde.



Die bei den ersten zwei Ganzsättigungen erhaltenen Niederschläge von 400 und von 98 *g* wurden vereinigt in der zehnfachen Menge Wasser gelöst, wieder fraktionell gefällt und die Fällungen in der zehnfachen Menge Wasser gelöst und mit Ammonsulfat fraktionell gefällt.



Da die einzelnen Fällungen nicht bloß Wasser als »feste Lösung« einschließen, sondern auch mechanisch als Mutterlauge und die klebrigen Fällungen von der Flüssigkeit nur durch Abgießen zu befreien sind, sind auch die Wägungen nur sehr annähernd. Immerhin kann aus dem Schema entnommen werden, daß eine Konstanz kaum zu beobachten ist und wenn eine solche anscheinend vorübergehend eingetreten ist, später fast immer wieder Sprünge in den Gewichtsänderungen eintreten.

Sehr deutlich zeigt sich auch, daß die anfänglichen Fällungen bedeutende Mengen solcher Stoffe mitreißen, die nach den späteren Fällungen in gesättigtem Ammonsulfat löslich sind.

Die Trennung solcher Albumosen und Peptone durch Fällen mit Ammonsulfat ist also außerordentlich umständlich und es ist angesichts dessen besonders für die Fällungen bei höherer Sulfatkonzentration sehr fraglich, wie weit sie voneinander befreit sind.

Um festzustellen, inwieweit diese Fraktionierung die Zusammensetzung ändert, wurde aber in dem durch das Fällungsschema dargestellten Stand abgebrochen und die Fällungen von gleichem Charakter vereinigt. Da die Fällungen bei Halb- und bei Drittelsättigung für sich zu gering waren, wurden diese auch vereinigt.

Die in Wasser gelösten Fällungen wurden durch etwas überschüssiges Bariumhydroxyd von Schwefelsäure befreit, der Baryt durch Kohlensäure gefällt und dann im Vakuum zum Sirup gedampft, dieser dann auf ein bestimmtes Volum und Gewicht gebracht.

Teile der einzelnen Sirupe wurden von geglühtem Quarzsand aufgesaugt und durch Trocknen im Vakuum schließlich bei 100° zur Gewichtskonstanz gebracht. Beim Trocknen muß die Temperatur sehr allmählich gesteigert werden, da sonst auch aus geräumigen Wägegläschen Substanz ausquillt.

Nach diesen Bestimmungen betrug die Albumose durch

Drittel- und Halbsättigung	45·2 *g*
Zweidrittelsättigung	61·0 *g*
Ganzsättigung	65·0 *g*

Das ausgefällte Gemenge von Bariumsulfat und -carbonat enthielt auch in diesen Fällen nach sorgfältigem Auswaschen geringe Mengen organischer Substanz, die zwischen 2 und 3 *g* schwankten.

Peptone aus der Sulfatlösung.

Zur Gewinnung wurden die Filtrate der ersten und der zweiten Ganzsättigungsfällung (Gewicht der Fällungen 2104, beziehungsweise 400 *g*), und zwar jedes getrennt, verwendet, um aber über den Verlauf der Trennung Aufschluß zu bekommen, auch aliquote Teile späterer Ganzsättigungen (Fällungen 98, 130 und 45 *g*) verarbeitet.

Bei den großen Mengen von Flüssigkeit und Ammonsulfat war es selbstverständlich notwendig, letzteres der größten Menge nach als solches abzuscheiden. Es geschah dieses durch zweimaliges Auskrystallisieren und Abspülen des Sulfates mit 50prozentigem Alkohol. Das so erhaltene Ammonsulfat war völlig farblos.

Die wieder eingedickte Mutterlauge von der zweiten Sulfatkrystallisation wurde mit dem gleichen Volum 96prozentigem Alkohol vermischt. Das abgeschiedene anorganische Salz konnte auch jetzt noch durch Waschen mit 50prozentigem Alkohol farblos erhalten werden; als aber das Filtrat wieder eingedickt und eine Probe mit dem gleichen Volum Alkohol verdünnt wurde, war die Fällung braun und halbteigig und der überstehende Alkohol fast ungefärbt. Bei einer neuerlichen Probe war aber nach Zusatz von etwas Schwefelsäure die Fällung durch Alkohol krystallinischer und die Flüssigkeit mehr gefärbt.

Es wurde deshalb nach dem Ergebnis einiger Vorversuche dem erwähnten Filtrat (1800 cm^3) 135 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure und sodann das doppelte Volumen Alkohol zugefügt.

Das Filtrat der jetzt entstandenen Fällungen wurde mit der zur Fällung der Gesamtschwefelsäure etwas mehr als ausreichenden Menge Baryt vermischt, der Alkohol im Vakuum abdestilliert und der Baryt mit Kohlensäure entfernt. Nach einer Gehaltsbestimmung war 607·7 *g* Rohpepton in Lösung.

Die braune Fällung wurde mit Wasser soweit angerührt, daß von den Krystallen von Ammonsulfat die klebrige braune Substanz in Lösung gegangen war und nach dem Absaugen das Sulfat wiederholt mit 75prozentigem Alkohol, dem Schwefelsäure zugefügt war, noch einigemal durchgerührt. Das Sulfat wurde hiedurch ganz weiß. In den alkoholischen Filtraten wurden Schwefelsäure, Baryt, Alkohol und Ammoniak ebenso entfernt wie bei dem vorher erwähnten ersten Filtrat. Die Lösung enthielt schließlich 242 *g* Trockenpepton.

Aus dem Filtrat der 400 *g*-Fällung wurden in derselben Weise im ganzen 166 *g* Trockensubstanz erhalten.

Von dem 8 *l* betragenden Filtrat der 98 *g*-Fällung sowie von den Filtraten der Fällungen 130 und 45 *g* wurden bloß aliquote Anteile in derselben Art behandelt und der Gehalt an Trockensubstanz im Ganzen mit 35, 42 und 12 *g* bestimmt. Somit geht hervor, daß die Hauptmenge des Rohpeptons in dem allerersten und dem nächsten Filtrat sich befindet und dann rasch abnimmt. Da die späteren Filtrate von der Ganzsättigung aller Wahrscheinlichkeit nach immer reicher an Albumosen leichterer Fällbarkeit werden, haben wir nur das erste Filtrat und von diesem nur die erwähnte 607·7 *g* Trockensubstanz enthaltende Fraktion untersucht.

Es war sehr wahrscheinlich, daß diese auch die einfachsten Spaltungsprodukte enthält. Ist solches der Fall, dann müßte sich Glykokoll nachweisen lassen. Um hierüber Aufschluß zu erhalten, haben wir bei möglichstem Ausschlusse von Wasser eine Esterifikation vorgenommen. Zu diesem Behufe wurde eine 100 *g* Trockensubstanz enthaltende Menge im Vakuum eingedickt, in 600 cm^3 absoluten heißen Alkohol eingetragen, das Abgeschiedene öfter mit absolutem Alkohol ausgekocht und aus den abgegossenen alkoholischen Waschflüssigkeiten die in Lösung befindliche Substanz nach dem Eindampfen in derselben Art systematisch wieder gewonnen und von Wasser befreit. Es wurden nun alle Fällungen vereinigt, in der dreifachen Menge absoluten Alkohols, der wasserfreie Salzsäure enthielt, in der bekannten Weise nach Fischer esterifiziert und die Ester abgeschieden. Beim Destillieren im Vakuum ging unterhalb 160° nichts, bei 160 bis 180° nur

sehr wenig über und aus diesem war Glykokollester nicht zu erhalten.

Deshalb war anzunehmen, daß auch andere einfachste Spaltungsstücke nicht vorhanden sind. Wir haben aber trotzdem noch eine Abtrennung niederer molekularer Stoffe durch Dialyse vorgenommen.

Da leicht konstruierbare Dialysiervorrichtungen wenig beschrieben sind, halten wir es nicht für überflüssig, die von uns angewendete zu beschreiben.

Die verwendeten Schläuche aus Pergamentpapier erwiesen sich bei Vorproben recht dicht. Sie ließen nur an wenig Stellen Flüssigkeitströpfchen durch. Diese Stellen wurden mit einer Eiweißlösung betupft und dieses durch Aufspritzen von kochendem Wasser koaguliert.

Die Schläuche wurden unten an zwei nebeneinanderliegenden Stellen mit starken Seidenfäden verschnürt und oben an kurze Glasröhren von gleichem Durchmesser wie die Schläuche fest gebunden.

Diese Glasröhren steckten in einem Brett hart nebeneinander und tauchten in einen weiten Glaszylinder. Bei unserer Anordnung war der Inhalt der Schläuche halb so groß wie das Volum des Außenwassers.

Da bei der Dialyse das Volum im Schlauch allmählich auf mehr als das Doppelte zunimmt, wurden die Schläuche anfänglich nur bis etwas mehr als ein Drittel angefüllt. Das Niveau außen war beim Einfüllen stets gleich dem im Schlauch. Nach dem Ablassen des Dialysates wurde das Außenniveau dem jetzt höheren Stand im Innern entsprechend höher genommen.

Das Außenwasser wurde nach je 24 Stunden abgegossen und bis zur Gewichtskonstanz eingedampft.

In zwei getrennten Versuchen wurde folgender Verlauf konstatiert:

Anfänglicher Gehalt im Innengefäß (10% Lösung).

	130 *g*	290 *g*
1. Dialysat	30·2	63·2
2. »	18·0	37·0
3. »	11·4	27·6

4. Dialysat	7·9 *g*,	im Innengefäß anfänglicher Gehalt	18·8 *g*
5. »	6·2		13·4
6. »	5·4		9·9
7. »	4·0		8·5
Inhalt des Schlauches	45·3		111·8

Eigenschaften der Albumosen und Peptone.

Sie sind durchwegs nahezu weiß und, einmal von Wasser und Alkohol befreit, wenig hygroskopisch. Die Biuretreaktion tritt bei gleichen Konzentrationsverhältnissen (4%) mit ziemlich gleichem roten Ton ein.

Sie sind durchwegs Gemenge von Substanzen, die in Alkohol von 75% relativ leicht, und von anderen, die in ihm relativ schwer löslich sind.

Albumose Halb- und Drittelsättigung. 4 *g* lösen sich in 15 *cm³* in der Wärme vollständig. Beim Erkalten scheiden sich 3 *g* ab. Das in Lösung Bleibende, nach dem Eintrocknen 1 *g*, löst sich in 4 *cm³* in der Kälte, die 3 *g* in 12 *cm³* in der Hitze; beim Erkalten fällt wieder viel Öl aus.

Zweidrittelsättigung. 5 *g* lösen sich in 13 *cm³* in der Wärme vollständig. Beim Erkalten scheiden sich 4 *g* ab. Das in Lösung Bleibende, nach dem Eintrocknen 1 *g*, löst sich in 2·7 *cm³* in der Kälte, die 4 *g* in 10·8 *cm³* in der Hitze; beim Erkalten fällt wieder viel Öl aus.

Ganzsättigung. 24 *g* lösen sich in 150 *cm³* in der Wärme vollständig. Beim Erkalten scheiden sich 7 *g* ab. Das in Lösung Bleibende, nach dem Eintrocknen 17 *g*, löst sich in 40 *cm³* in der Kälte, die 7 *g* in 44 *cm³* in der Hitze; beim Erkalten fällt wieder viel Öl aus.

Pepton aus dem Dialysierschlauch. 10 *g* lösten sich selbst in 120 *cm³* nur zu etwa vier Fünfteln. Nach dem Erkalten waren aber 4 *g* ausgefallen. Das in Lösung Verbliebene, nach dem Eintrocknen 6 *g*, löste sich schon in 10 *cm³* in der Wärme

und in 45 cm^3 in der Kälte. Die 4 g Ungelöstes lösten sich in 120 cm^3 in der Hitze nur zur Hälfte. Nach dem Erkalten enthielt die Lösung nur mehr 1·5 g.

Es ist nicht uninteressant, daß mit der steigenden Löslichkeit in Ammonsulfat eine Abnahme in der Löslichkeit in 75prozentigem Alkohol verbunden ist.

Von Analysen sind wir im allgemeinen abgestanden. Nur haben wir im Pepton (Inhalt des Dialysierschlauches) eine Schwefelbestimmung nach Asboth ausgeführt und, da die Substanz auch etwas Schwefelsäure enthielt, auch diese bestimmt.

1·2579 g gaben nach Asboth 0·0259 g $BaSO_4$.
2·4873 g mit $BaCl_2$ gaben 0·0032 g $BaSO_4$.

Gefunden: Gesamtschwefel 0·28%, Schwefel als Schwefelsäure 0·02%, Differenz 0·26%.

Das Pepton, in 35prozentiger Lösung mit stark überschüssigem Ammonsulfat (Lösung) vermischt, trübte sich nur sehr schwach. Bei weiterem Zusatz von 50prozentiger Schwefelsäure, die mit Ammonsulfat gesättigt war, entstand aber ein Niederschlag, der in mehr Schwefelsäure sich wieder löst. Nach vorsichtigem Ausfällen in einer gewogenen Probe und Zersetzung des Niederschlages mit Baryt usw. betrug das Gewicht des niedergeschlagenen Proteïns 25% der Gesamtmenge.

Es ist nicht unmöglich, daß diese Beimischung noch Albumosencharakter hat. Infolgedessen muß es unentschieden bleiben, ob der erwähnte Schwefelgehalt des Peptons diesem eigentümlich ist oder nicht.

Die Albumosen verschiedener Fällbarkeit und das Pepton haben wir endlich durch Kochen mit Salzsäure hydrolytisch zerlegt. Lösungen von bekanntem Gehalt (jedesmal 20 g Trockensubstanz) wurden auf 60 cm^3 gebracht, mit Salzsäure gut gesättigt und dann gekocht.

Im allgemeinen wurde Glutaminsäure als Chlorhydrat, dann das Glykokoll als Salzsäureester abgeschieden, die Mutterlauge des Esters durch Kochen mit Wasser verseift, die Hauptmenge der Salzsäure durch Eindampfen im Vakuum

entfernt, die Hexonbasen mit Phosphorwolframsäure ausgefällt und nach Zerlegung des Niederschlages mit Baryt die Kossel-Kutscher'sche Trennung ausgeführt. In einzelnen Fällen wurden Histidin und Arginin nicht getrennt, sondern gemeinsam durch Neutralisation mit gestellter Salpetersäure in Summe als Arginin berechnet.

In einzelnen Fällen wurde die Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Zinnchlorür ausgeführt. Dieser Bestimmung ist die Bezeichnung »nach Horbaczewski« angefügt. Die mit konzentrierter Salzsäure ausgeführten haben die Bezeichnung »nach Fischer«.

Konzentrationsverhältnisse, Dauer des Aufbewahrens im Eiskasten, Waschen etc. wurde in allen Fällen peinlich gleich gehalten.

Die erhaltenen Daten gehen aus folgender Zusammenstellung hervor.

Albumose erhalten durch Halb- und Drittelsättigung:

20 *g* *(A)* wurden nach Emil Fischer behandelt. 20 *g* ebenso, aber mit der sechsfachen Menge Salzsäure. In letzterem Falle *(B)* wurde das Filtrat von der Glutaminsäure nochmals nach Horbaczewski behandelt, wobei noch eine kleine Menge Glutaminsäure, 1·6%, ausfiel. In beiden Fällen wurde das Glykokoll bestimmt. Für die Hexonbasenbestimmung wurden die beiden Proben vereinigt.

Hydrolyse	Glutaminsäure	Glykokoll	Histidin	Arginin	Lysin in Proz.
A	2·7	10·2			
B	5·8	10·3			
A+B				5·8	1·8

Albumose erhalten durch Ganzsättigung:

Die Zersetzung wurde genau so, wie oben beschrieben, ausgeführt.

Hydrolyse	Glutaminsäure	Glykokoll	Histidin	Arginin	Lysin in Proz.
A	15	6·7			
B	11	10·5			
A+B				5·4	2·3

Pepton aus dem Dialysierschlauch:

Die Zersetzung erfolgte wie bei *A* der Albumosen.

Glutaminsäure	Glykokoll	Histidin	Arginin	Lysin
20·8	7·2	0·4	6·3	3·8

Endlich wurde auch die im ersten Dialysat enthaltene Substanz untersucht.

Diesesmal wurde nach Kossel mit Schwefelsäure gekocht und im Filtrat des Phosphorwolframsäureniederschlages erst Glutaminsäure und Glykokoll bestimmt.

Glutaminsäure	Glykokoll	Histidin	Arginin	Lysin
16	4·1	0·3	4·0	4·8

Aus den Zahlen geht hervor, daß die durch Ammonsulfat leichter fällbaren Albumosen weniger Glutaminsäure und Histidin, dafür mehr Glykokoll enthalten als jene Albumosen, die erst bei Ganzsättigung ausfallen, oder das Pepton, das überhaupt nicht gefällt wird.

Für das Histidin und Lysin bestehen merkliche Unterschiede bei diesen Albumosen nicht.

Das Pepton unterscheidet sich von der ursprünglichen Gelatine durch einen höheren Glutaminsäuregehalt und einen geringeren Gehalt an Glykokoll.

Über einige neue Betaïne der Pyridinreihe

von

Alfred Kirpal.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. April 1908.)

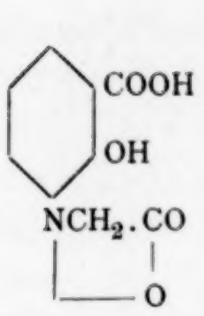
Nach der Methode, welche Liebreich[1] zur Darstellung von Betaïnen angegeben hat, behandelt man tertiäre Basen mit Chloressigsäure in der Wärme und erhält so Chlorhydride der Betaïne, welche durch Schütteln mit Silberoxyd in die Anhydride der Ammoniumbasen übergehen:

$$(R)_3N + \underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle |}{CH_2}}-COOH = (R)_3N\begin{cases} CH_2.COOH \\ Cl \end{cases} \rightarrow (R)_3N\begin{cases} CH_2.CO \\ \quad\quad\; | \\ \quad\quad\; O \end{cases}$$

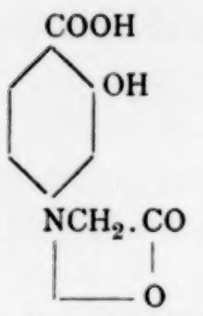
Ich ließ Chloressigsäure auf einige Oxypyridincarbonsäuren (α-Oxynicotinsäure, β-Oxyisonicotinsäure und γ-Oxynicotinsäure) in wässerig alkalischer Lösung bei Wasserbadtemperatur reagieren und erhielt beim Ansäuern mit Schwefelsäure farblose, in langen Nadeln krystallisierende halogenfreie Produkte, die ich im Sinne der Liebreich'schen Reaktion als Betaïne der genannten Oxysäuren ansprechen mußte:

---

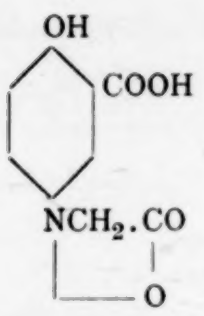
[1] Ber., *2*, 12 (1869).



α-Oxynicotinsäure-betaïn

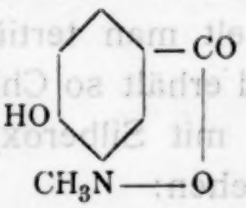


β-Oxyisonicotinsäure-betaïn

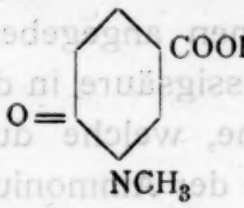


γ-Oxynicotinsäure-betaïn

Einigermaßen befremdend erschien es jedoch, daß sich diese Verbindungen glatt wie zweibasische Säuren titrieren ließen. Dieses Verhalten veranlaßte mich, auch andere Formeln in Erwägung zu ziehen, um so mehr, als H. Meyer[1] beobachten konnte, daß bei der Einwirkung von Jodmethyl auf eine wässerige alkalische Lösung von α′-Oxynicotinsäure, einer Reaktion, die sonst ausnahmslos bei Pyrindincarbonsäuren zur Entstehung von Betaïnen führte, *n*-Methyl-α′-Ketonicotinsäure gebildet wurde.



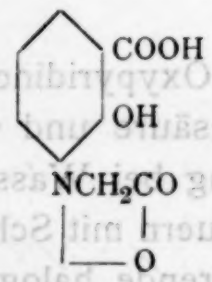
α′-Oxynicotinsäuremethylbetaïn erwartet



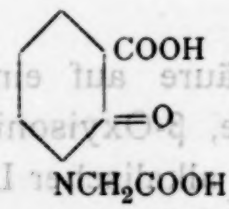
n-Methyl-α′-Ketonicotinsäure entstanden

Für das Additionsprodukt von Chloressigsäure und α-Oxynicotinsäure kämen demnach folgende Strukturformeln in Betracht:

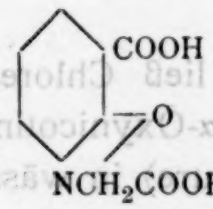
I.



II.



III.

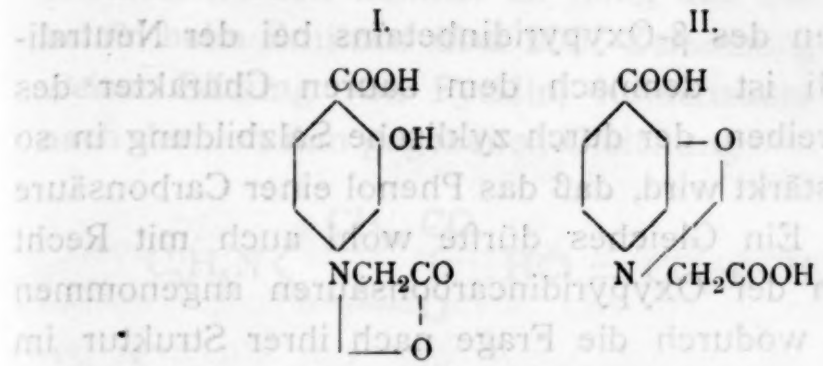


Mutatis mutandis gilt das Gleiche von dem Produkt aus γ-Oxynicotinsäure; bei β-Oxyisonicotinsäure gibt es nur zwei

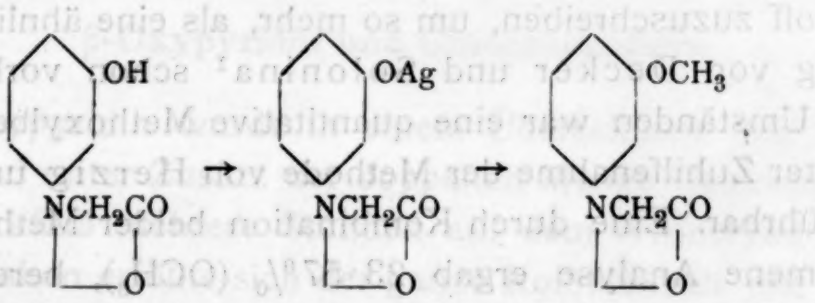
---

[1] Monatshefte für Chemie, *26*, 1311 (1905).

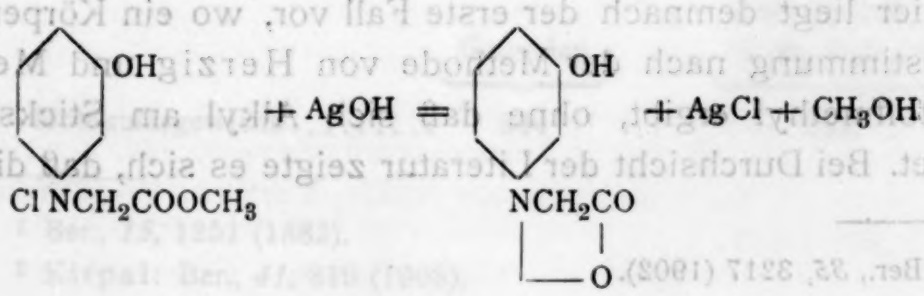
Strukturmöglichkeiten, da die β-Phenole des Pyridins nur in einer Form existieren:



Die Lösung der bezeichneten Strukturfrage ließ sich in einfacher Weise bei dem aus β-Oxypyridin und Chloressigsäure dargestellten Betaïn erbringen. Das β-Oxypyridinbetaïn ist eine einbasische Säure und gibt mit Silberoxyd ein schönes Silbersalz. Behandelt man das Silbersalz mit Jodmethyl in der Kälte, so bildet sich eine alkylierte Verbindung, welche durch Ammoniak nicht verändert wird und daher als ein Äther anzusehen ist, wodurch die Struktur des Betaïns bewiesen erscheint:



Für die Richtigkeit dieser Annahme spricht auch der Umstand, daß es nicht gelang, aus dem Additionsprodukt von Chloressigsäuremethylester und β-Oxypyridin den chlorfreien Ester zu erhalten; beim Behandeln mit Silberoxyd, auch mit Wasser allein, wird der Chlorester unter Bildung von α-Oxypyridinbetaïn, beziehungsweise dessen Chlorhydrides, verseift:



Der aus dem Silbersalz mit Jodmethyl gewonnene Äther ist dagegen sehr beständig und wird auf Zusatz von Alkali nur langsam verseift.

Das Verhalten des β-Oxypyridinbetaïns bei der Neutralisation mit Alkali ist demnach dem sauren Charakter des Phenols zuzuschreiben, der durch zyklische Salzbildung in so hohem Maße verstärkt wird, daß das Phenol einer Carbonsäure vergleichbar ist. Ein Gleiches dürfte wohl auch mit Recht bei den Betaïnen der Oxypyridincarbonsäuren angenommen werden können, wodurch die Frage nach ihrer Struktur im Sinne der unter I. angegebenen Formel beantwortet erscheint.

Von großem Interesse ist das Verhalten des β-Oxypyridinbetaïns und seines Äthers beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure.

Bei der Methoxylbestimmung des Äthers nach Zeisel wurden, wie die Analysenzahlen zeigen, bei vier verschiedenen Versuchen wechselnde Mengen an OCH_3 gefunden, die im Maximum einen um $2 \cdot 5\%$ zu geringen Wert ergaben. Es lag nahe, dieses Verhalten einer Wanderung des Alkyls an den Stickstoff zuzuschreiben, um so mehr, als eine ähnliche Beobachtung von Decker und Solonina[1] schon vorlag. Unter diesen Umständen war eine quantitative Methoxylbestimmung nur unter Zuhilfenahme der Methode von Herzig und Meyer durchführbar. Eine durch Kombination beider Methoden vorgenommene Analyse ergab $23 \cdot 57\%$ (OCH_3), berechnet für (OCH_3) $18 \cdot 56\%$. Der gegenüber der berechneten Menge überraschend hohe gefundene Wert an Methoxyl veranlaßte mich auch, das β-Oxypyridinbetaïn mit Jodwasserstoffsäure im Herzig-Meyer'schen Apparat zu erhitzen; bei einer Temperatur von 250° begann auch hier Abscheidung von Jodsilber. Die gefundene Menge an $(N)CH_3$ betrug $4 \cdot 03\%$, entsprechend $8 \cdot 2\%$ OCH_3.

Hier liegt demnach der erste Fall vor, wo ein Körper bei der Bestimmung nach der Methode von Herzig und Meyer Stickstoffmethyl ergibt, ohne daß sich Alkyl am Stickstoffe befindet. Bei Durchsicht der Literatur zeigte es sich, daß dieses

---

[1] Ber., *35*, 3217 (1902).

Resultat nach den Beobachtungen, welche von Gerichten[1] an dem von ihm dargestellten Pyridinbetaïn gemacht hatte, erwartet werden konnte. Er fand, daß das salzsaure Pyridinbetaïn beim Erhitzen über 200° Zersetzung erfährt unter teilweiser Bildung von Pyridin, Kohlensäure und Chlormethyl nach der von ihm gegebenen Gleichung:

$$C_5H_5N\begin{cases}CH_2.CO\\ \quad\quad|\\ \quad\quad O\end{cases}.HCl = CO_2 + CH_3Cl + C_5H_5N.$$

Daraus folgt, daß in allen jenen Fällen, wo ein Zerfall des Moleküls einer Verbindung in dem bezeichneten Sinne eintreten kann, eine Alkylimidbestimmung nach der Methode von Herzig und Meyer undurchführbar ist. Inwieweit diese Reaktion allgemein giltig ist, hoffe ich durch Heranziehung eines größeren Beobachtungsmaterials zu erfahren. Kürzlich erschien über diesen Gegenstand eine Notiz in den Berichten,[2] um eine ungestörte weitere Untersuchung zu sichern.

β-Oxypyridin und Chloressigsäure.

β-Oxypyridin wurde in einem Überschusse von Alkohol gelöst und unter Zusatz der doppelten Menge Chloressigsäure unter Rückfluß mehrere Stunden auf dem Wasserbad erhitzt; beim Erkalten erfüllte sich der ganze Kolbeninhalt mit langen, farblosen Nadeln, die bei 185° unter Zersetzung schmolzen; aus Alkohol umkrystallisiert, änderte sich der Schmelzpunkt nicht. Die Krystalle verlieren beim Erhitzen auf 100° nicht an Gewicht.

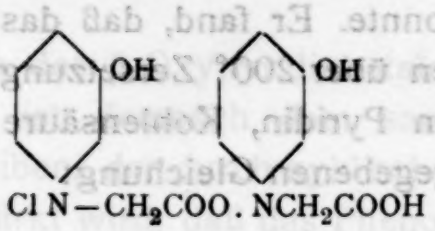
0·2136 *g* Substanz verbrauchten zur Neutralisation 18·7 *cm*³ $^1/_{10}$-normale Lauge und 6·2 *cm*³ $^1/_{10}$-normale Silberlösung.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{15}O_6N_2Cl$
Molekulargewicht	344	343

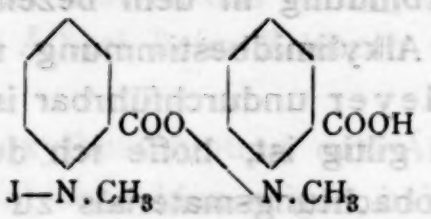
[1] Ber., *15*, 1251 (1882).

[2] Kirpal: Ber., *41*, 819 (1908).

Das Reaktionsprodukt gehört somit zu den sogenannten basischen Salzen der Betaïne:



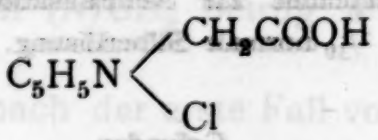
In der Literatur sind viele derartige Salze beschrieben;[1] es sind dies Verbindungen von mehr oder weniger großer Beständigkeit. So ist beispielsweise das von Turnau beschriebene Jodhydrid des Pikolinsäuremethylbetaïns[2]



eine überaus beständige Verbindung, welche nur durch Silberoxyd unter Bildung von Jodsilber und Pikolinsäuremethylbetaïn zerlegt werden kann; Alkali gegenüber verhält sich das Salz wie eine einbasische Säure und mit Bariumcarbonat entsteht ein Bariumsalz, in welchem der ganze Komplex unverändert enthalten ist.

Mein Chlorhydrid wird hingegen schon durch Kalilauge entchlort; durch Anwendung der berechneten Menge Alkali kann aus dem Salze auf diese Weise das Betaïn am bequemsten gewonnen werden.

Immerhin ist die Tendenz zur Bildung des basischen Salzes ziemlich bedeutend; es entsteht schon beim bloßen Umkrystallisieren des normalen Chlorhydrides aus Alkohol. Letzteres hat die Formel



---

[1] Ortoleva, Gazetta, *30*, I, 509 (1900); Simon und Dubreuil, Comptes rendus, *32*, 418 (1901); Reitzenstein, Annalen, *326*, 312 (1902); Ihlder, Archiv der Pharmazie, *240*, 504 (1902); Turnau, Monatshefte für Chemie, *26*, 537 (1905).

[2] L. c.

und bildet sich beim Eindampfen des basischen Salzes mit konzentrierter Salzsäure.

0·1519 *g* Substanz, bei 110° getrocknet, verbrauchten zur Neutralisation 16·0 *cm*³ $^1/_{10}$-normale Lauge und 8·0 *cm*³ $^1/_{10}$-normale Silberlösung.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_8O_3NCl$
Molekulargewicht	189	189

Die Titration einer aus Alkohol umkrystallisierten Partie ergab:

0·0851 *g* Substanz, bei 110° getrocknet, verbrauchten 7·5 *cm*³ $^1/_{10}$-normale Lauge und 2·5 *cm*³ $^1/_{10}$-normale Silberlösung.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{15}O_6N_2Cl$
Molekulargewicht	341	343

β-Oxypyridinbetaïn. Das basische Salz des β-Oxypyridinbetaïns kann durch Schütteln mit Silberoxyd oder durch Zusatz der zur Neutralisation der Salzsäure berechneten Menge Lauge zerlegt werden; nach Konzentration der Lösung krystallisiert das Betaïn in großen wasserhaltigen Tafeln. Durch Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol erhält man farblose, rhombenförmige Krystallplatten, welche unter Braunfärbung und nachheriger Zersetzung bei 182° schmelzen.

0·2433 *g* Substanz verloren bei 100° an Gewicht 0·0259 *g*.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7O_3N + H_2O$
H_2O	10·64	10·46

0·2174 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, verbrauchten 14·2 *cm*³ $^1/_{10}$-normale Lauge. Berechnet für eine einbasische Säure: 14·1 *cm*³ $^1/_{10}$-normale Lauge.

I. 0·1991 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·3999 *g* Kohlensäure und 0·0795 *g* Wasser.

II. 0·1655 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 14 *cm*³ Stickstoff bei 16·5° und 731 *mm* Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_7H_7O_3N$
C	54·78	—	54·90
H	4·43	—	4·59
N	—	9·43	9·20

Silbersalz des Betaïns. Das Betaïn wurde in Wasser gelöst und in der Wärme mit überschüssigem Silberoxyd geschüttelt; nach Zusatz von Alkohol fiel das Salz in Form glänzender, farbloser Nädelchen aus.

0·1650 *g* Substanz verloren bei 100° an Gewicht 0·0155 *g*.

In 100 Teilen:

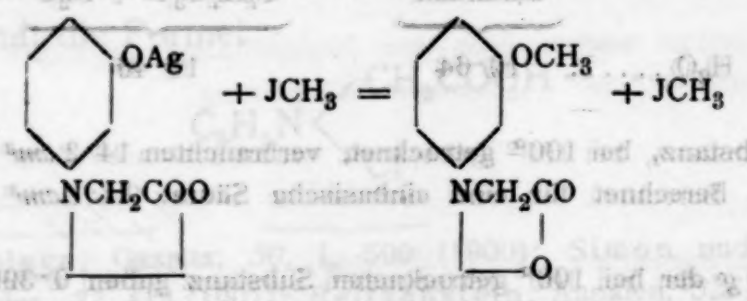
	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_6O_3NAg)_2 + 3H_2O$
H_2O	9·39	9·35

0·1495 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0·0600 *g* Silber.

In 100 Teilen:

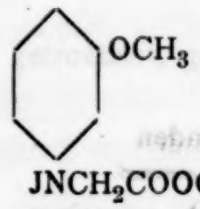
	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6O_3NAg$
Ag	40·00	41·50

β-Oxypyridinbetaïnmethyläther. Wird das Silbersalz des Betaïns unter Zusatz von Methylalkohol mit Jodmethyl in der Kälte geschüttelt, so geht es innerhalb weniger Stunden in den Betaïnäther über nach folgender Gleichung:



Läßt man die Reaktion in der Wärme vor sich gehen oder dauert die Einwirkung in der Kälte zu lange, so entsteht ein

öliges, jodhaltiges Produkt, welches nicht näher untersucht wurde und das Methylesterjodid des Betaïnmethyläthers vorstellen dürfte:



Zur Darstellung des Äthers wird das Einwirkungsprodukt von Jodmethyl auf das Silbersalz im Vakuum vom überschüssigen Jodmethyl befreit und dann die Lösung konzentriert; alsbald scheidet sich der Äther in langen, breiten Nadeln aus, die, auf Ton gepreßt, vollkommen farblos werden; durch Lösen in Methylalkohol und fraktionierte Fällung mit absolutem Äther erhält man farblose Nadeln, welche bei 160° unter Zersetzung schmelzen.

0·1757 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 13·5 *cm*³ Stickstoff bei 18° und 738 *mm* Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_9O_3N$
N	8·61	8·38

Methoxylbestimmung nach Zeisel:

I. 0·1622 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0·1550 *g* Jodsilber.
II. 0·1808 *g* » » » » » 0·1801 *g* »
III. 0·1585 *g* » » » » » 0·1825 *g* »
IV. 0·2300 *g* » » » » » 0·2790 *g* »

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_8H_9O_3N$
	I.	II.	III.	IV.	
OCH_3	12·61	13·13	15·20	16·13	18·56

Methoxylbestimmung nach Zeisel, kombiniert mit der Methode von Herzig und Meyer:

0·2300 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gaben nach Zeisel 0·2790 *g* Jodsilber und bei der weiteren Behandlung im Apparat von Herzig und Meyer 0·1297 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_9O_3N$
OCH_3....	16·13	23·57	18·56
	7·44		

Bei der Methylimidbestimmung des Betaïns nach Herzig und Meyer gaben 0·1833 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, 0·1160 *g* Jodsilber, entsprechend 4·03% (N)CH_3. Würde der Zerfall des Betaïns im Herzig-Meyer'schen Apparat quantitativ im Sinne der nachstehenden Gleichung:

$$C_5H_5N\langle \begin{matrix} CH_2CO \\ | \\ O \end{matrix} . HJ = C_5H_5N + CO_2 + CH_3J$$

erfolgen, so würde der für $C_7H_7O_3N$ berechnete Wert von (N)CH_3 9·82% betragen.

Das auffallende Ergebnis der Methoxylbestimmung des β-Oxypyridinbetaïnmethyläthers wurde, wie in der Einleitung erörtert, auf Alkylwanderung zurückgeführt. Da eine Alkylanlagerung an den Stickstoff eine gleichzeitige Abspaltung von Essigsäure voraussetzt, wurde, um diesen Vorgang nachzuweisen, eine gewogene Menge β-Oxypyridinbetaïn längere Zeit mit Jodwasserstoffsäure erhitzt und dann die Bestimmung nach Herzig und Meyer durchgeführt; der hiebei gegenüber der vorstehenden Analyse gefundene geringere Wert an (N)CH_3 spricht für die Richtigkeit der Annahme.

0·1730 *g* β-Oxypyridinbetaïn gaben 0·0886 *g* Jodsilber, entsprechend 3·26% (N)CH_3.

Um die Äthernatur des Reaktionsproduktes von Jodmethyl und dem Silbersalze des Betaïns zu prüfen, wurde der Äther durch 48 Stunden im verschlossenen Gefäße mit konzentriertem Ammoniak stehen gelassen; der nach dem Verdampfen der

Flüssigkeit verbleibende Rückstand schmolz bei 160° und war unveränderter Betaïnäther. Zur Identifizierung wurde eine Partie der Methoxylbestimmung unterworfen.

0·1585 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0·1825 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_9O_3N$
OCH_3	15·20	18·56

β-Oxypyridin und Chloressigsäuremethyl.

Läßt man Chloressigsäuremethyl und β-Oxypyridin im Verhältnis ihrer Molekulargewichte bei Wasserbadtemperatur aufeinander einwirken, so verwandelt sich nach kurzer Zeit der Kolbeninhalt in eine einheitliche Krystallmasse, die an den Wänden des Gefäßes festhaftet. Die Krystalle sind in allen gebräuchlichen Solventien überaus leicht löslich, nur in Äther unlöslich, was für die Chloride der Pyridinbetaïnester charakteristisch ist. Die Schwierigkeit, ein geeignetes Lösungsmittel zur Reinigung zu finden, ist dadurch zu umgehen, daß man zu der Reaktion einen großen Überschuß von Chloressigsäuremethyl verwendet, weil das Produkt dann in völlig reinem Zustande gewonnen wird.

2 *g* β-Oxypyridin wurden in 40 *g* Chloressigsäuremethyl unter Erwärmen gelöst; nach kurzem Stehen auf dem Wasserbade scheidet sich beim Erkalten das Additionsprodukt in Form farbloser, glänzender Tafeln ab. Die Substanz ist analysenrein und schmilzt bei 155° unter Zersetzung.

Bei Anwendung eines geringeren Überschusses von Chloressigsäuremethyl scheidet sich der Körper erst ölig ab, erstarrt aber bald krystallinisch.

0·2022 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0·2324 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{10}O_3NCl$
OCH_3	15·34	15·23



Während die Methoxylbestimmung des Betaïnmethyläthers bei vier verschiedenen Versuchen bedeutend geringere OCH_3-Werte ergab als die Theorie verlangt, erfolgt in diesem Falle die Analyse quantitativ in dem erwarteten Sinne. Eine Alkylwanderung unter dem Einflusse der siedenden Jodwasserstoffsäure konnte hier demnach nicht eingetreten sein, was mit Rücksicht auf die größere Reaktionsgeschwindigkeit bei der Verseifung erklärlich ist. Der Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeit äußert sich deutlich bei Durchführung der Analyse. Wird der Betaïnäther mit Jodwasserstoffsäure im Zeisel'schen Apparat erhitzt, tritt die Abscheidung von Jodsilber nur langsam ein; die Klärung der Silberlösung, bekanntlich ein Kriterium für den Endzustand, erfolgt erst nach einer Zeitdauer von $1^1/_2$ Stunden. Die Analyse des Chlormethylesters ist unter sonst gleichen Bedingungen in 15 Minuten beendet.

Titration des β-Oxypyridinbetaïnchlormethylesters. 0·1894 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, verbrauchten in der Wärme zur Neutralisation 18·6 cm^3 $^1/_{10}$-normale Lauge und nach dem Erkalten 9·3 cm^3 $^1/_{10}$-normale Silberlösung. Der Alkaliverbrauch entspricht genau der für eine zweibasische Säure berechneten Menge und kommt teilweise durch Verseifung des Esters zu stande. Die Verseifung erfolgt auch in der Kälte ziemlich rasch und ist bei Gegenwart von überschüssigem Alkali in dem Zeitraum von einer Stunde beendet.

Platindoppelsalz. Durch Zusatz von Platinchlorid zu einer konzentrierten wässerigen Lösung des Chloresters entsteht ein Chloroplatinat, aus Wasser umkrystallisiert, orangegelbe, glänzende Täfelchen, Schmelzpunkt 205°.

0·2513 *g* Substanz verloren bei 100° an Gewicht 0·0115 *g*.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_8H_{10}O_3NCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$
H_2O	4·58	4·61

0·2389 *g* Substanz, bei 100° zur Gewichtskonstanz getrocknet, gaben 0·0630 *g* Platin.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_8H_{10}O_3NCl)_2PtCl_4$
Pt	26·36	26·20

Oxypyridincarbonsäuren und Chloressigsäure.

α-Oxynicotinsäurebetaïn (α-Oxy-β-Carboxypyridinbetaïn). Diese Verbindung entsteht in nahezu theoretischer Ausbeute bei mehrstündigem Erhitzen einer wässerigen, schwach alkalischen Lösung von α-Oxynicotinsäure mit Chloressigsäure; nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure erfüllt sich der ganze Kolbeninhalt mit einem Haufwerk glänzender Nädelchen. Aus Wasser umkrystallisiert, schmilzt das Betaïn unter Zersetzung bei 240°; es krystallisiert wasserfrei.

Der Verbrauch an Alkali bei der Titration entsprach der für eine zweibasische Säure berechneten Menge.

0·1454 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, verbrauchten zur Neutralisation 14·7 *cm*³ $^1/_{10}$-normale Lauge. Berechnet: 14·7 *cm*³ $^1/_{10}$-normale Lauge.

I. 0·2030 *g* der getrockneten Substanz gaben 0·3617 *g* Kohlensäure und 0·0606 *g* Wasser.

II. 0·2279 *g* Substanz gaben 15 *cm*³ Stickstoff bei 22° und 739 *mm* Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_7O_5N$
C	48·60	48·70
H	3·32	3·50
N	7·20	7·10

β-Oxyisonicotinsäurebetaïn (β-Oxy-γ-Carboxypyridinbetaïn). Die Darstellung erfolgt genau in der vorher beschriebenen Weise. Das Betaïn krystallisiert in wasserfreien Nädelchen, die bei 200° unter Zersetzung schmelzen.

0·2205 *g* Substanz verbrauchten zur Neutralisation 22·3 *cm*³ $^1/_{10}$-normale Lauge. Berechnet für eine zweibasische Säure: 22·4 *cm*³ $^1/_{10}$-normale Lauge.

I. 0·2336 *g* Substanz gaben 0·4141 *g* Kohlensäure und 0·0738 *g* Wasser.
II. 0·1911 *g* Substanz gaben 12·2 *cm³* Stickstoff bei 21° und 744 *mm* Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_7O_5N$
C	48·40	48·70
H	3·51	3·50
N	7·11	7·10

γ-Oxynicotinsäurebetaïn (γ-Oxy-β-Carboxypyridinbetaïn). Die Gewinnung des Betaïns erfolgt auch hier in nahezu theoretischer Ausbeute nach der beschriebenen Methode. Der Körper krystallisiert in wasserfreien Täfelchen und schmilzt bei 220° unter Zersetzung.

0·2114 *g* Substanz verbrauchten zur Neutralisation 21·4 *cm³* $^1/_{10}$-normale Lauge. Berechnet für eine zweibasische Säure: 21·4 *cm³* $^1/_{10}$-normale Lauge.

I. 0·2019 *g* Substanz gaben 0·3577 *g* Kohlensäure und 0·0613 *g* Wasser.
II. 0·2333 *g* Substanz gaben 15 *cm³* Stickstoff bei 22° und 745 *mm* Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_7O_5N$
C	48·32	48·70
H	3·36	3·50
N	7·15	7·10

Mitteilungen der Radium-Kommission der kaiserl. Akademie der Wissenschaften.

Die vorliegende Abhandlung bildet den Anfang der Publikationen, die das im Besitze der kaiserl. Akademie befindliche Radiummaterial betreffen. Bei dieser Gelegenheit erlaubt sich die unterzeichnete Kommission, auch an dieser Stelle für die vielseitige Förderung ihres Unternehmens, insbesondere seitens des hohen k. k. Ackerbauministeriums durch Überlassung der Rohmaterialien, seitens der Österreichischen Gasglühlicht- und Elektrizitätsgesellschaft, die bei der Aufbereitung derselben besonderes Entgegenkommen gezeigt hat durch Überlassung ihrer Fabrik in Atzgersdorf bei Wien, und der Herren Direktor L. Haitinger und Dr. K. Ulrich durch Leitung und Durchführung der umfangreichen chemischen Arbeiten ihren Dank auszusprechen.

Die Radium-Kommission
der kaiserl. Akademie der Wissenschaften.

I.

Bericht über die Verarbeitung von Uranpecherzrückständen

von

Ludwig Haitinger und **Karl Ulrich.**

Chemische Fabrik der Österreichischen Gasglühlicht- und Elektrizitätsgesellschaft.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. April 1908.)

Es wurden uns zur Verarbeitung übergeben 10.000 *kg* Rückstände der k. k. Uranfabrik in St. Joachimsthal, die, wie uns mitgeteilt ward, einer Menge von etwa 30.000 *kg* Uran-

pecherz mit einem Durchschnittsgehalt von 53·4% Uranoxyduloxyd entsprechen.

Der Feuchtigkeitsgehalt der Rückstände, als Gewichtsverlust beim Trocknen bei 105° C. ermittelt, variierte beträchtlich und betrug bei der Sendung vom 26. April 1904 (2500 *kg*) 18·4%, bei der Sendung vom 28. November 1904 (2500 *kg*) 14·6% und bei der Sendung vom 31. August 1905 (5000 *kg*) 10·3%; daraus berechnet sich für die Gesamtmenge ein Wassergewicht von 1340 *kg*. Die Verarbeitung der Rückstände bis zur Gewinnung des Rohchlorides dauerte über zwei Jahre, zumal orientierende Versuche zu Beginn ziemlich viel Zeit in Anspruch nahmen; denn wenn auch der eingeschlagene Weg dem von Debierne[1] angegebenen folgte, so war doch erst die Ermittlung der notwendigen Reaktionszeiten, Konzentrationen usw. nötig, wie es für die Organisierung eines fortlaufenden Betriebes erforderlich ist. Im folgenden soll der Prozeß beschrieben werden, wie er sich aus den bestehenden Raum- und Einrichtungsverhältnissen entwickelte. Er war für die jährliche Verarbeitung von 5000 *kg* Rückständen berechnet.

Die chemischen Operationen, denen die Rückstände bei der Verarbeitung unterworfen werden, bezwecken einerseits ein Aufschließen des Materials, andrerseits die Überführung des schwerlöslichen Radiumsulfates in eine säurelösliche Verbindung und die Lösung der letzteren; dementsprechend werden die Rückstände mit ätzenden, respektive kohlensauren Alkalien gekocht und mit geeigneten Säuren behandelt.

Die erste Operation ist vorteilhaft ein Kochen mit Ätznatron, und zwar wurden je 100 *kg* Rückstände mit einer Lösung von 50 *kg* Ätznatron in 200 *l* Wasser gekocht, einen Arbeitstag lang; eine größere Konzentration der Kochlauge bewirkte nur eine wenig verbesserte Ausnützung des Alkalis, wie durch Titration des freien Alkalis festgestellt werden konnte. Es wurden durchschnittlich beim ersten Kochen 40% des Alkalis in Natriumsulfat, zum Teil in Silikat umgewandelt. Die Kochlauge enthält auch Radium, jedoch in so geringer Menge, daß der Radiumgehalt der gesamten Natronkochlaugen, welche bei

[1] U. a. Chemical News, Vol. 88, No 2285, p. 136.

der Verarbeitung von 10.000 *kg* Rückständen erhalten wurden, nicht mehr betrug, als der Radiumgehalt von 10 *kg* Rückständen ausmacht (Messung von Mache). Infolgedessen wurden die Kochlaugen zum größten Teil verschüttet. Nach beendigtem Kochen setzen sich die Rückstände gut ab und die Lauge kann klar abgezogen werden. Es ist günstig, den Kesselinhalt ein- bis zweimal zu dekantieren, bevor man ihn zum weiteren Auswaschen in andere Gefäße überträgt; es waren dies Tonschalen, welche zwei Partien von je 100 *kg* faßten, mit einem Filtereinsatz versehen waren und mit einem Tubus an der tiefsten Stelle, in welchen mittels eines Kautschukstopfens ein entsprechend langes, enges Bleirohr eingesetzt war; da diese Schalen auf einem Podium 3 *m* hoch aufgestellt waren, so wirkte die Wassersäule im Bleirohr als Saugvorrichtung. Ein vollständiges Auswaschen der löslichen Schwefelsäure ist diesmal überflüssig, deshalb wurde auch nur so lange gewaschen, bis die Hauptmenge derselben entfernt war. Das derart vorbereitete Produkt wurde dann auf einem Wasserbade mit dem anderhalbfachen Gewicht roher Salzsäure 1:1 digeriert und nach Abziehen der sauren Flüssigkeit noch ein zweitesmal mit Wasser in der Wärme ausgezogen. Diese zweite, weniger saure Lauge diente zum Anrühren der Extraktionssäure für die nächste Arbeitspartie, so daß die Rückstände in diesem Stadium zweimal ausgezogen wurden und die Flüssigkeit zweimal verwendet werden konnte.

Bei längerem Stehen und Erkalten scheidet die Lauge einen weißen Körper ab, der, auf der photographischen Platte geprüft, keine Aktivität zeigt; er wurde jedoch gesammelt und aufbewahrt; er trägt die Bezeichnung »Gips+Chlorblei« *(F)*. Der Rohsalzsäureauszug enthält nur äußerst geringe Spuren von Radium, jedoch die Hauptmenge von Wismuth-Polonium und Actinium. Zur Anreicherung dieser beiden Körper und auch um das Ausgangsmaterial für deren Darstellung leichter aufbewahren zu können, wurden diese Auszüge mit Ammoniak gefällt. Polonium und Actinium befinden sich in der Fällung, welche »Hydrat« *(E)* bezeichnet wurde. Das Filtrat davon enthält keinen radioaktiven Körper und wurde weggegossen, das Hydrat ist aufbewahrt. Aus einem kleinen Teile desselben

sind die seltenen Erden *(N, O, P)* abgeschieden worden und aus diesen konnten sowohl nach dem von Demarçay[1] für die Trennung der seltenen Erden angegebenen Verfahren der Magnesiumdoppelnitratkrystallisation als auch nach dem Auerschen »Oxydverfahren« stark wirksame Actiniumpräparate erhalten werden.

Anschließend an das Ausziehen mit roher Salzsäure werden die Rückstände mit einer Sodalösung gekocht; es wurde die praktische schwefelsäurefreie Ammoniaksoda verwendet, und zwar pro 100 *kg* Rückstände 50 *kg* Soda, gelöst in 200 *l* Wasser. Bei diesem Prozeß wird schon ein großer Teil des Radiumsulfates in Carbonat umgesetzt; es war deshalb notwendig, einerseits die gekochten Rückstände so lange zu waschen, bis im Waschwasser keine Spur Schwefelsäure mehr nachweisbar war und andrerseits das Auslösen der Carbonate mit chemisch reiner Salzsäure vorzunehmen.

Das Kochen mit Soda und das Ausziehen der vollständig gewaschenen Rückstände mit Salzsäure wurde mit jeder Menge von Rückständen dreimal durchgeführt; erst dann waren sie an Radium nahezu erschöpft *(C)*; nach einer Messung von Mache enthielten sie nur mehr 2% vom ursprünglichen Radiumgehalt. Die Sodakochlaugen *(D)* sind wie die Ätznatronkochlaugen praktisch radiumfrei (Meyer).

Der untenstehende Auszug aus dem Betriebsbuch gibt beispielsweise die Reihenfolge und Zeitdauer der einzelnen Prozesse bei gleichzeitiger Verarbeitung von 2600 *kg* Rückständen. Es ist daraus ersichtlich, daß jedes Quantum ungefähr 6 Monate in Bearbeitung stand und daß das Waschen nach dem Kochen mit Soda die zeitraubendste Operation war, welche jedesmal 4 bis 6 Wochen dauerte.

[1] C. r. de l'Acad. des sciences, *130*, 1019.

Je 200 *kg* Rückstände	Partie Nr.		
	1	6	12
Kochen mit Ätznatron, waschen.....	27./I.	9./II.	28./II.
Ausziehen mit roher Salzsäure	16./II.	13./III.	9./IV.
Erstes Kochen mit Soda, waschen	5./III.	20./III.	17./IV.
Erstes Ausziehen mit reiner Salzsäure	20./IV.	5./V.	19./V.
Zweites Kochen mit Soda, waschen.....	24./IV.	9./V.	23./V.
Zweites Ausziehen mit reiner Salzsäure.....	30./V.	8./VI.	23./VI.
Drittes Kochen mit Soda, waschen	5./VI.	12./VI.	26./VI.
Drittes Ausziehen mit reiner Salzsäure.....	2./VII.	11./VII.	10./VIII.

Aus den reinsalzsauren Auszügen, welche die ganze Radiumausbeute enthalten, fällt man dasselbe zur weiteren Konzentration mit Schwefelsäure als Sulfat aus. Mit dem Radium zusammen fallen die alkalischen Erden, hauptsächlich Calcium, viel Blei, welches Radioblei enthält, und eine kleine Menge seltener Erden, welche Actinium führen und als Natriumdoppelsulfate in den Niederschlag gehen. Die ganze Fällung, das »Rohsulfat«, betrug für 100 *kg* Rückstände beim ersten Auszug 1 bis 2, beim zweiten und dritten $^1/_2$ bis $1\,^0/_0$ vom Gewicht der Rückstände. Die Überführung des Rohsulfates in eine zur weiteren Konzentration des Radiums geeignete Form, Chlorid oder Bromid, bedingt wiederum die Umwandlung der Sulfate in Carbonate. Die Umwandlung wurde durch mehrmaliges Kochen des Rohsulfates mit jedesmal neuen Mengen konzentrierter Sodalösung im mehrfachen Überschuß bewirkt, jedoch war die Umwandlung niemals eine vollständige; denn trennte man das Carbonat von seiner Kochlauge und wusch es vollständig aus, so war es niemals ganz in Salzsäure löslich; abgesehen von den großen Mengen von Bleichlorid, welche man nach Entfernung des radiumhaltigen Filtrates durch heißes Wasser in Lösung bringen konnte, bleibt immer ein kleiner Teil als »nicht umgesetzt« zurück; er wurde der nächsten Partie Rohsulfat zugesetzt. Das Bleichlorid wurde durch Umkrystallisieren möglichst vom Radium befreit und gesammelt, im ganzen 60 *kg* als Material für Radiobleigewinnung *(I)*.

Der im salzsauren Wasser leicht lösliche Anteil der Carbonate ex Rohsulfat, welcher das gesamte Radium enthält, wurde mit Schwefelwasserstoff von den geringen Mengen gelösten Bleies *(L)* befreit, dann zur Trockene eingedampft und aus dem Trockenrückstande wurde schließlich die Hauptmenge des vorhandenen Chlorcalciums durch konzentrierte Salzsäure, in welcher Radiumchlorid noch unlöslicher ist als Bariumchlorid, ausgezogen. Der restierende Körper, hauptsächlich neben Radium aus Bariumchlorid bestehend, das sogenannte Rohchlorid, enthält noch Strontium- und Calciumchlorid und nur geringe Mengen anderer Körper *(K)*, welche sich jedoch beim systematischen Krystallisieren in den letzten Mutterlaugen ansammeln. Vom Rohchlorid, welches das Material für die systematische Krystallisation bildet, wurden im ganzen 20 *kg*, feuchtes Salz gewonnen. Von den Körpern, welche sich im Rohchlorid vorfinden, ist das Radium selbst der am schwersten lösliche und die erste Fraktion ist demnach immer die an Radium reichste.

Zwei Gesichtspunkte waren bei der Durchführung dieser Arbeiten zu berücksichtigen; erstens möglichst viel Bariumchlorid, welches möglichst wenig Radium enthält, aus der Krystallisationsreihe auszuscheiden, und zweitens die erste Fraktion immer entsprechend groß zu halten. Das letztere kann man erreichen, wenn man die erste Fraktion, sobald sie der Menge nach nur mehr 1 oder 2% vom Gesamtgewicht der Fraktionen ausmacht, so lange abstellt, bis die zweite Fraktion annähernd gleichwertig geworden ist und mit der ersten vereinigt werden kann, was ungefähr nach vier bis fünf Reihen der Fall ist; leider fehlt es an einer Methode, die Aktivität der einzelnen Fraktionen rasch zu bestimmen, um den Verlauf der Krystallisation kontrollieren zu können.

Durch sukzessives Abscheiden der starken Fraktionen am oberen und der schwächsten am unteren Ende der Reihe wurden die Mittelfraktionen, welche zu Beginn die größten sind, immer kleiner, bis die ganze Menge des Radiumbariumgemenges in zwei Teile zerlegt war: einen Teil, ungefähr 2 *kg* im Gewicht, welcher nahezu das gesamte Radium enthielt, und einen zweiten von ungefähr 11 *kg (G)*, welcher nur sehr wenig

davon enthielt. Die 2 *kg* bilden das Material für die Darstellung von reinem Radium.

Die Krystallisationen wurden, um die Säuren des Schwefels, welche bei der Verbrennung von Leuchtgas sich bilden, auszuschließen, auf einem Dampfbad ausgeführt; das Trocknen der Präparate zur Atomgewichtsbestimmung geschah in einem mittels einer Berzeliuslampe geheizten Trockenschrank (120° C.).

Nach ungefähr 30 Reihen wurde die Krystallisation unterbrochen, die Glieder von 2 bis 10 in drei Gruppen (6, 7, 8) vereinigt und nur die erste Fraktion, ungefähr 9 *g*, weiter krystallisiert. Sie wurde noch vorher einer Reinigung durch Schwefelwasserstoff unterzogen, da die Anwesenheit von durch Schwefelwasserstoff fällbarem Körper bemerkt worden war; es handelte sich wahrscheinlich um Blei, welches aus den Glasgefäßen stammte. Das so gereinigte Produkt wurde von da ab nur mehr in Quarzschalen krystallisiert. Die Fraktion wurde gelöst, mit Salzsäure angesäuert und eingedampft; nach erfolgter Krystallisation wurde die Lauge abgegossen und abgestellt. Mit den Krystallen wurde derselbe Vorgang noch dreimal wiederholt und so schließlich eine Kopffraktion erhalten, bezeichnet »Kopf«, und vier Laugen, welche, mit der stärksten beginnend, die Bezeichnung haben: *M* III (Mutterlauge III), *M* II, *M* I und A. G. (wurde mit kleinen Resten der oberen Fraktionen vereinigt, war daher tatsächlich etwas radiumreicher als *M* I). Von den Fraktionen A. G., *M* III und »Kopf« wurden Atomgewichtsbestimmungen ausgeführt, von A. G. zwei, von den anderen je eine. Die angewendete Methode war die von T. W. Richards[1] für die Atomgewichtsbestimmung des Bariums angewendete, bei welcher das bis zur Gewichtskonstanz getrocknete wasserfreie Chlorid in Wasser gelöst wird und mit der wahrscheinlichen Menge genau gewogenen reinen Silbers, das in Salpetersäure gelöst ist, versetzt wird; nach dem Absetzen des lange geschüttelten Niederschlages läßt eine Probe der klaren überstehenden Flüssigkeit, einerseits mit Salzsäure, andrerseits mit äquivalenter Menge ganz verdünnter Silberlösung versetzt, aus der relativen Stärke der Opaleszenz er-

[1] Zeitschrift für anorganische Chemie, *3*, 441; *6*, 89.

kennen, ob Chlorid oder Silber im Überschuß vorhanden ist. Durch sukzessives Zufügen des Fehlenden erreicht man den Endpunkt. Die beiden von A. G. ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen stimmen überein, was für die Anwendbarkeit dieser Methode auf ein Radiumbariumgemenge spricht.

A. G.

1. 0·3165 *g* wasserfreies Chlorid erforderten 0·3191 *g* Silber, daraus folgt Atomgewicht = 143·2.
2. 0·3985 *g* wasserfreies Chlorid erforderten 0·4015 *g* Silber, daraus folgt Atomgewicht = 143·2.

M III.

0·3682 *g* wasserfreies Chlorid erforderten 0·3103 *g* Silber, daraus folgt Atomgewicht = 185·2.

»Kopf«.

0·5358 *g* wasserfreies Chlorid erforderten 0·3909 *g* Silber, daraus folgt Atomgewicht = 225.

Dieser mit dem von M. Curie gefundenen[1] übereinstimmende Wert würde auf ein sehr reines Präparat schließen lassen; auch die verhältnismäßig große Differenz zwischen »Kopf« und *M* III hat nichts Unmögliches an sich. Sie wird im Gegenteil durch Aktivitätsbestimmungen an den Präparaten bestätigt. Diese wurden von den Herren Dr. Stephan Meyer und Prof. Egon v. Schweidler ausgeführt und haben uns die beiden Herren, welche über ihre Untersuchungen demnächst ausführlich berichten werden, die folgenden Zahlen freundlichst mitgeteilt.

Setzt man die Aktivität der »Kopf«-Fraktion gleich $27{\cdot}2\times10^6$, so ist jene von *M* III $17{\cdot}0\times10^6$ und von A. G. $3{\cdot}1\times10^6$. Betrachtet man diese Zahlen als die Relativzahlen der in den Fraktionen enthaltenen Mengen Radiumchlorid und nimmt man an, daß außer diesem nur Bariumchlorid zugegen ist, berechnet unter Zugrundelegung eines Atomgewichtes von 225 (der für »Kopf« gefundenen Zahl) für Radium, das Durchschnittsatomgewicht, so erhält man:

[1] Indessen hat M. Curie die Atomgewichtsbestimmung wiederholt und einen ungefähr um eine Einheit höheren Wert gefunden.

	»Kopf«	*M* III	A. G.	
Aktivitätszahl	27·2	17·0	3·1	
entsprechend	100·0	62·5	11·4	Teilen $RaCl_2$ in 100 Teilen
und	0·0	37·5	88·6	Teilen $BaCl_2$ in 100 Teilen.
Dem $RaCl_2$ entsprechen	—	47·52	8·67	Teile Radium in 100 Teilen,
dem $BaCl_2$ entsprechen	—	24·74	58·44	Teile Barium in 100 Teilen,
somit in Summe	—	72·26	67·11	Teile Erdmetall in 100 Teilen.
Dem $RaCl_2$ entsprechen	—	14·98	2·73	Teile Chlor in 100 Teilen,
dem $BaCl_2$ entsprechen	—	12·76	30·16	Teile Chlor in 100 Teilen,
somit in Summe	—	27·74	32·89	Teile Chlor in 100 Teilen.
Atomgewicht aus der Relation $(RaBa)Cl_2$, aktinometrisch gefunden	—	**184·69**	**144·67**	
auf chemischem Wege gefunden	225	**185·2**	**143·2**	

Die Differenzen zwischen den chemisch und aktinometrisch gefundenen Atomgewichten sind ziemlich geringfügig und bestätigen die Voraussetzung, daß die Aktivität in der Tat an das Bariumhomologe geknüpft ist. Diese Voraussetzung, so wahrscheinlich sie auch scheint, bedarf immerhin eines strikten Beweises, denn die Vermutung ist gewiß statthaft, daß das bei der Fraktionierung des isomorphen Salzgemisches naturgemäß an den Kopf der Krystallisationsreihe gehenden »Überbariums« nur mehr weniger zufällig von einem eben dahingehenden Etwas, dem die »Aktivität« zukommt, begleitet wird.[1]

[1] Aber auch dann, wenn durch weitere Untersuchungen an den Gliedern einer und derselben Fraktionsreihe die Übereinstimmung der Radiumbestimmung durch Atomgewicht und durch Aktivität auf schärfste bestätigt wird, erscheint es nicht ausgeschlossen, daß ein aus ganz anderen Materialien erzeugtes Ra-Ba-Salz eine solche Übereinstimmung nicht zeigt. Dieses wäre dann möglich, wenn in einem gegebenen Substanzgemisch die »Aktivität« sich in toto an ein vorhandenes »Überbarium« heftet (nicht im Sinne einer stöchiometrischen Verbindung) und sich dann parallel mit diesem in der Fraktionsreihe verteilt. H.

Der weitaus größte Teil des aus den Pecherzrückständen gewonnenen Rohbariums wurde in der früher geschilderten Weise als Chlorid fraktioniert. Ein kleiner Teil jedoch, nachdem durch einige Krystallisationen eine Anreicherung an Radium erzielt war, in Bromid verwandelt und in analoger Weise bearbeitet. Nur der »Kopf« dieser Reihe wurde aufbewahrt, während alle anderen Anteile wieder in Chlorid zurückverwandelt und der Hauptreihe einverleibt wurden. Dieser Bromidkopf im ursprünglichen Gewicht von etwa $0{\cdot}5\,g$ hat nach mehr als einjähriger Aufbewahrung sein Gewicht auf $0{\cdot}389\,g$ vermindert. Herr Brill im Laboratorium Ramsay's (laut privater brieflicher Mitteilung) hat mit diesem Präparat einige Versuche gemacht. Er fand, daß es nur wenig löslich in Wasser ist, beim Erhitzen $5{\cdot}4\%$ seines Gewichtes verliert, dagegen bei Umwandlung in wasserfreies Bromid durch Erhitzen im Bromwasserstoffstrom bis zur Gewichtskonstanz im Verhältnis von $38{\cdot}21$ zu $44{\cdot}78$ (also um $17{\cdot}2\%$!) zunimmt. Es hat somit beim Aufbewahren einen erheblichen Teil seines Bromgehaltes verloren. Der aktinometrische Vergleich mit einem sehr reinen Radiumchlorid, das zu Atomgewichtsbestimmungen gedient hatte, ergab Herrn Brill unter Zugrundelegung von $Ra = 225$ ein Atomgewicht des im Bromid enthaltenen Erdmetalles von 196, während durch die direkte Bestimmung 190 gefunden wurde. Die Gesamtmenge der Bromidfraktion enthält aktinometrisch gemessen $179{\cdot}2\,mg$ Ra, was etwa $236\,mg$ wasserfreiem Chlorid entsprechen würde. Der Umstand, daß sich Radiumbromid so leicht zersetzlich erweist, ist unseres Wissens nicht sehr bekannt und fordert gar sehr zur Vorsicht heraus, wenn es sich um ziffermäßige Bestimmung der physikalischen Konstanten, respektive seiner Wirksamkeit handelt.

Alle dargestellten Radiumbariumpräparate wurden dem II. physikalischen Institut der Universität Wien übergeben und von den Herren Dr. Meyer und Prof. v. Schweidler aktinometrisch gemessen. Die folgende Tabelle gibt deren Menge und relative Aktivität und aus dem Produkte beider Aufschluß über die Verteilung der gesamten gewonnenen Mengen Radiums in den einzelnen Fraktionen.

Signatur	Gewicht	Relative Aktivität nach Bestimmungen von St. Meyer und Schweidler	Produkt aus Gewicht und Aktivität
1. »Kopf«	1·05	27,200.000	28,560.000
2. *M* III.....	0·4	17,000.000	6,800.000
3. *M* II	1·06	6,100.000	6,466.000
4. *M* I	1·3	2,500.000	3,250.000
5. A. G.....	5·47	3,100.000	16,957.000
6. *E* = (II, III)....	243·0	60.400	14,677.200
7. *D* = (IV, V) ...	556	3.040	1,690.240
8. *C* = (VI, VII) ..	1.252	223	279.196
9. $BaCl_2$	10.918	182	1,987.046
			80,666.682

Dividiert man die Summe der Zahlen der letzten Kolumne durch die Aktivitätszahl der Kopffraktion, so erhält man rund 3, d. h. in den Fraktionen 1 bis 8 zusammengenommen ist etwa so viel Radium als in 3 *g* eines Radiumchlorides vom Reinheitsgrade der ersten Fraktion enthalten ist. Hiezu kommt noch die Bromidfraktion, die nach den Zahlen von Herrn Brill 0·236 *g* wasserfreiem Radiumchlorid entspricht.

Von der Gesamtverarbeitung restieren folgende radiumarme Produkte und Nebenprodukte:

A. 200 *kg* unverarbeitete Rückstände;
B. 60 *kg* Rückstände, teilweise verarbeitet;
C. 4500 *kg* Rückstände der Verarbeitung (mit Ätznatron, Salzsäure und Soda);
D. zirka 250 *kg* eingedampften Sodakochlaugenrückstand;
E. zirka 2400 *kg* »Hydrat« (sehr feucht);
F. zirka 130 *kg* »Gips + Chlorblei«;
G. zirka 30 *kg* Sulfide durch Schwefelwasserstoff ex Hydrat;
H. zirka 1000 *l* konzentriertes Filtrat von der Rohsulfatfällung;
I. zirka 58 *kg* Bleichlorid, davon 10 *kg* in Acetat umgewandelt;
K. zirka 60 *l* letzte Rohchloridlaugen, hauptsächlich Chlorcalcium, teils mit, teils ohne seltene Erden;

L. zirka 600 *g* Sulfide, durch Schwefelwasserstoff aus Rohchloridlösung gefällt;
M. zirka 30 *g* aus Rohchloridlösungen abgeschiedene Trübung, aus Schwefel, Kieselsäure und Sulfaten bestehend;
N. zirka 3 *kg* Magnesiumdoppelnitrate von seltenen Erden;
O. zirka 585 *g* Oxyde der seltenen Erden, actiniumhaltig;
P. mehrere kleine Fraktionen actiniumreicher seltener Erden;
Q. zirka 2 *kg* Urannitrat, dargestellt aus den Rückständen.

Über einige aus dem Mesityloxyd und aus dem Benzylidenaceton gewinnbare Aminopyrrolidonderivate

von

Moritz Kohn.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Mai 1908.)

Zur synthetischen Gewinnung von α-Aminosäuren nach der ursprünglich von Strecker[1] angegebenen, später von Tiemann[2] modifizierten Methode geht man bekanntlich von Aldehyden oder Ketonen aus, an welche man zunächst Blausäure addiert und hierauf die so gebildeten Cyanhydrine mit Ammoniak oder Aminen umsetzt, wobei unter Wasseraustritt Aminonitrile entstehen, welche bei der Verseifung Aminosäuren liefern. Durch die Arbeiten von Bucherer und Grolée[3] sowie von Zelinsky und Stadnikoff[4] ist gezeigt worden, daß man beide Reaktionen, welche zum Aminonitril führen, vereinigen kann, wenn man den Aldehyd oder das Keton mit einem äquimolekularen Gemenge von Cyankalium und Chlorammon oder dem Chlorhydrat des betreffenden Amins in Anwesenheit eines Lösungsmittels reagieren läßt. Man erhält so in einer Operation das Aminonitril, durch dessen Verseifung sich die Aminosäure gewinnen läßt.

Bei der Übertragung der Bucherer-Zelinsky'schen Methode auf Aminoketone konnte man erwarten, zu Diaminosäuren zu

---

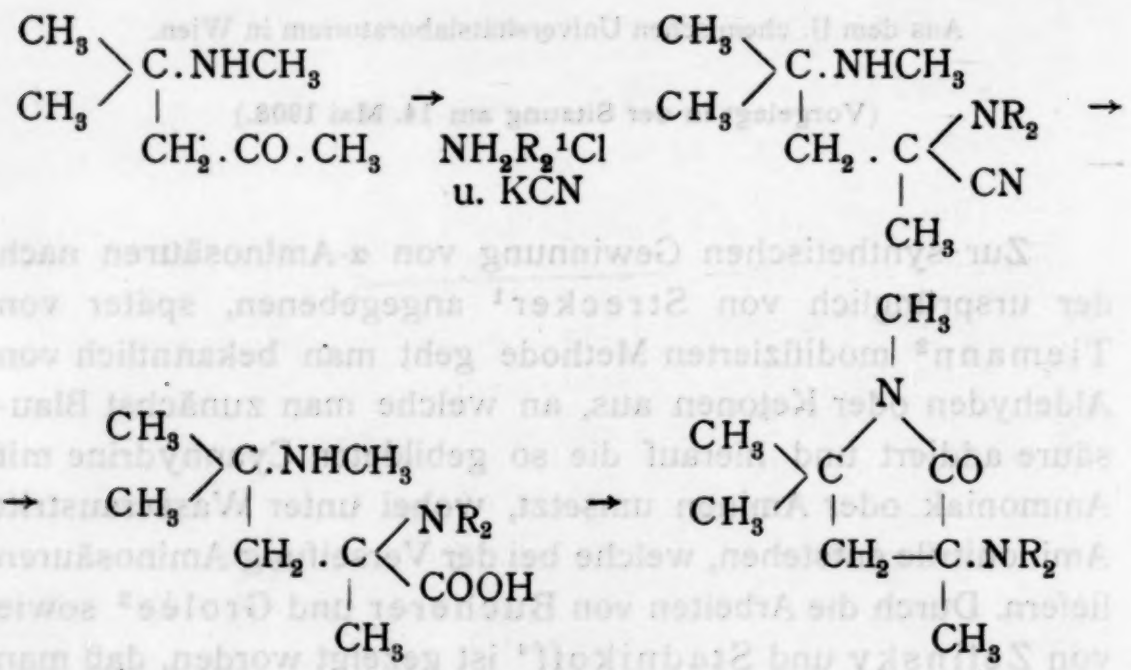
1 Annalen, *75*, 29.

2 Berl. Ber., *13*, 381.

3 Berl. Ber., *39*, 986.

4 Berl. Ber., *39*, 1722.

gelangen. Versuche, welche mit dem Methyldiacetonamin einerseits, Cyankalium und Chlorammon, beziehungsweise Methylaminchlorhydrat sowie Dimethylaminchlorhydrat andrerseits ausgeführt worden sind, haben ergeben, daß eine recht glatte Umsetzung erfolgt, bei der jedoch nicht die erwarteten Diaminosäuren entstehen, sondern Verbindungen, die ihrer empirischen Zusammensetzung gemäß ein Molekül Wasser weniger enthalten als jene. Diese Tatsache erscheint leicht verständlich, wenn man erwägt, daß bei dieser Reaktion aus dem Methyldiacetonamin, also einem β-Aminoketon, α, γ-Diaminosäuren entstehen müßten:



Da sich bei der Untersuchung der γ-Aminosäuren[2] gezeigt hat, daß dieselben ebenso wie die γ-Oxysäuren leicht in innere laktonartige Anhydride, die Pyrrolidone, übergehen, so läßt sich, wiewohl — abgesehen von der α, γ-Diaminobuttersäure[3] — andere α, γ-Diaminosäuren bisher in der Literatur nicht beschrieben sind, doch voraussehen, daß auch bei diesen Tendenz zur Anhydridbildung vorhanden sein dürfte, die dann zu Aminopyrrolidonen führen müßte. Die in dieser Mitteilung

---

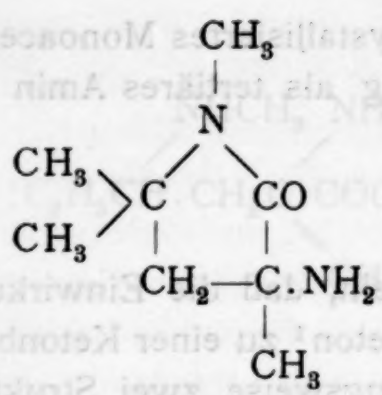
[1] R kann Wasserstoff oder ein Alkyl bedeuten.

[2] Gabriel, Berl. Ber., *22*, 3338; Tafel, Berl. Ber., *22*, 1861; Blaise, Compt. rendus, *128*, 678, und Bull. [3], *21*, 545.

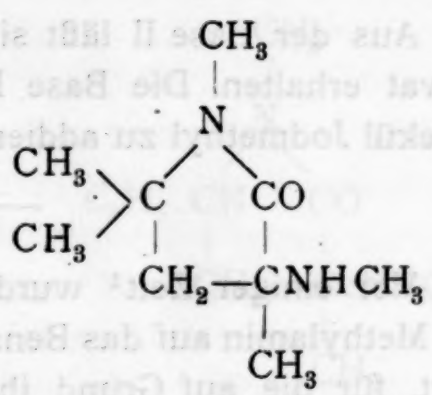
[3] E. Fischer, Berl. Ber., *34*, 2900.

beschriebenen, aus dem Methyldiacetonamin und Chlorammon (I), beziehungsweise Methylaminchlorhydrat (II) sowie Dimethylaminchlorhydrat (III) bei Anwesenheit von Cyankalium gewinnbaren Verbindungen sind demgemäß als Abkömmlinge einer bisher unbekannten Stammsubstanz, des Aminopyrrolidons (IV), d. i. des Anhydrids der α,γ-Diaminobuttersäure zu betrachten:

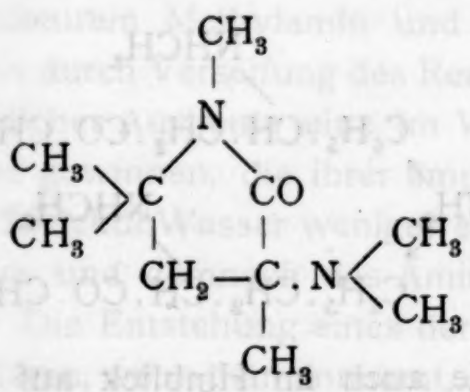
I.



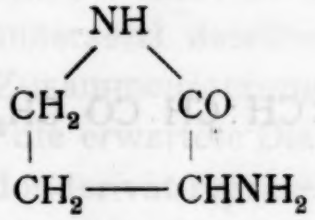
II.



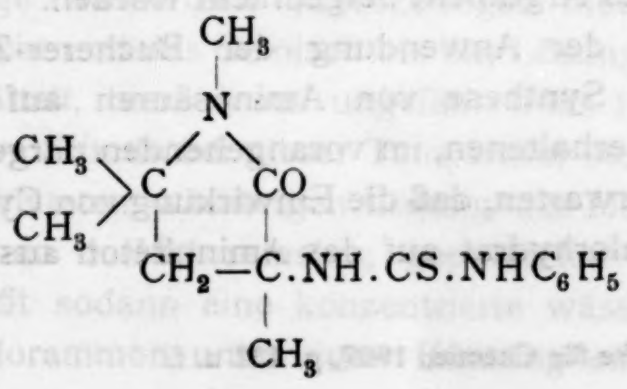
III.

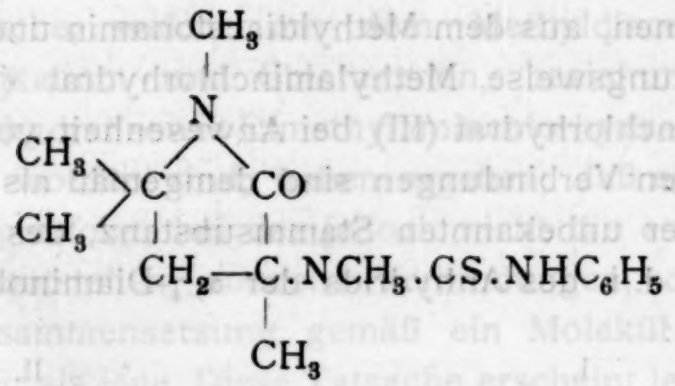


IV.



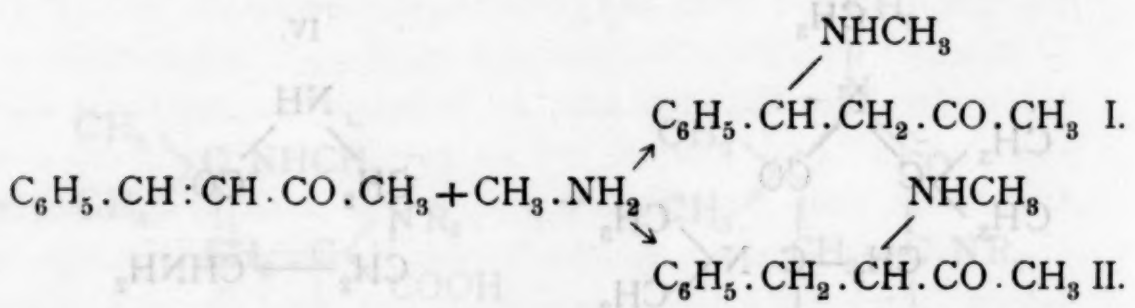
Mit dieser Auffassung steht auch das Verhalten dieser drei Verbindungen im Einklang. Sie sind im Vakuum unzersetzt destillierbare Basen, die Kohlensäure und Wasser energisch anziehen. Die Basen I und II verbinden sich lebhaft mit Phenylsenföl zu krystallisierten Phenylthioharnstoffen:





Aus der Base II läßt sich ein krystallisiertes Monoacetylderivat erhalten. Die Base III vermag als tertiäres Amin ein Molekül Jodmethyl zu addieren.

Vor einiger Zeit[1] wurde mitgeteilt, daß die Einwirkung von Methylamin auf das Benzylidenaceton[1] zu einer Ketonbase führt, für die auf Grund ihrer Bildungsweise zwei Strukturmöglichkeiten in Betracht kommen können:



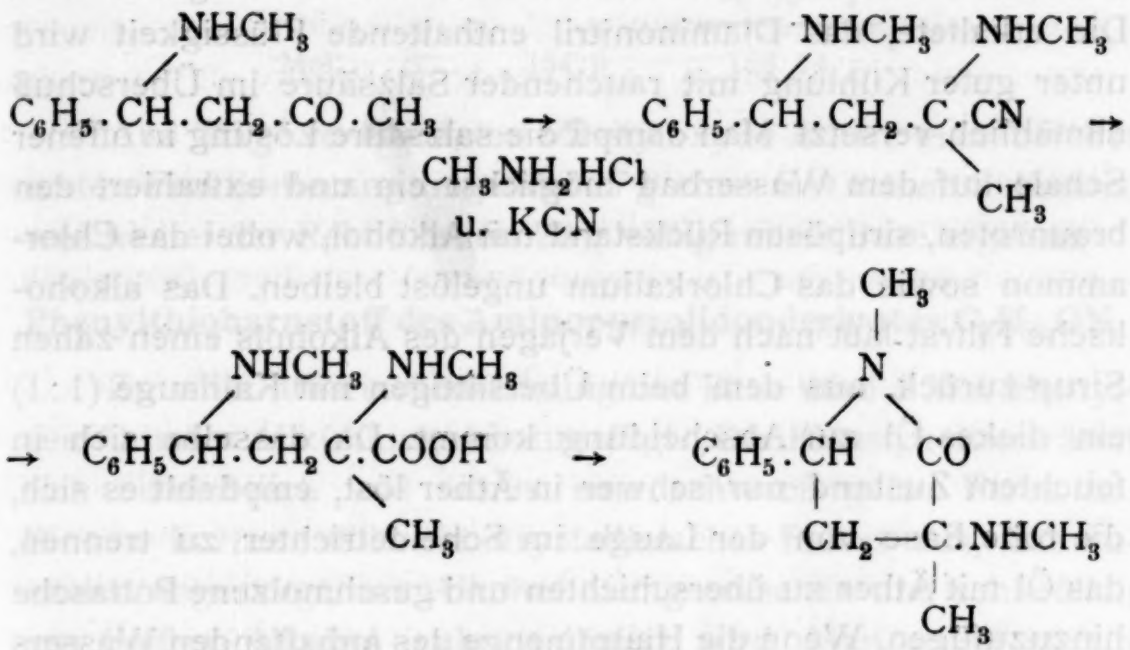
Aus Analogiegründen sowie auch im Hinblick auf das Verhalten des aus dieser Ketonbase durch Reduktion gewonnenen Aminoalkohols mußte es sehr wahrscheinlich erscheinen, daß dieser Ketonbase die Struktur I zukommt, also ein dem Methyldiacetonamin sehr ähnliches β-Aminoketon vorliegt. Durch die folgende Beobachtung ist ein für diese Auffassung entscheidendes Argument beigebracht worden.

Die bei der Anwendung der Bucherer-Zelinsky'schen Methode zur Synthese von Aminosäuren auf das Methyldiacetonamin erhaltenen, im vorangehenden dargelegten Ergebnisse ließen erwarten, daß die Einwirkung von Cyankalium und Methylaminchlorhydrat auf das Aminoketon aus Benzalaceton

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1907, p. 432 u. f.

und Methylamin ein Diaminotril liefern werde, bei dessen Verseifung ein Aminopyrrolidonderivat entstehen könnte:



Der Versuch hat ergeben, daß das Aminoketon sich mit salzsaurem Methylamin und Cyankalium sehr glatt umsetzt, denn durch Verseifung des Reaktionsproduktes läßt sich in vorzüglicher Ausbeute eine im Vakuum unzersetzt destillierende Base gewinnen, die ihrer empirischen Zusammensetzung nach ein Molekül Wasser weniger enthält als die erwartete Diaminosäure und demnach das Aminopyrrolidonderivat repräsentiert.

Die Entstehung eines derartigen Anhydrids läßt sich nicht erklären, wenn man annimmt, daß das als Ausgangsmaterial verwendete Aminoketon ein α-Aminoketon der Formel II ist.

Anhydrid der 2-Amino-4-Methylamino-2, 4-Dimethylpentan-1-Säure.

Frisch destilliertes Mesityloxyd wird mit der gleichen Gewichtsmenge wässerigen 33prozentigen Methylamins zusammengebracht und das Gemisch bis zur Lösung des Mesityloxyds geschüttelt, hierauf auf ungefähr 5 bis 10° abgekühlt und eine halbe Stunde bei dieser Temperatur stehen gelassen. Zu der so bereiteten wässerigen Lösung des Methyldiacetonamins fügt man 1 Mol reinsten, gepulverten Cyankaliums hinzu und läßt sodann eine konzentrierte wässerige Lösung von 1 Mol Chlorammon unter guter Kühlung einfließen. Man

überläßt jetzt das Gemisch bei Zimmertemperatur in gut schließender Stöpselflasche etwa eine Stunde sich selbst und erwärmt es hierauf im Wasserbad 4 Stunden auf ungefähr 60°. Die erkaltete, das Diaminonitril enthaltende Flüssigkeit wird unter guter Kühlung mit rauchender Salzsäure im Überschuß allmählich versetzt. Man dampft die salzsaure Lösung in offener Schale auf dem Wasserbad möglichst ein und extrahiert den braunroten, sirupösen Rückstand mit Alkohol, wobei das Chlorammon sowie das Chlorkalium ungelöst bleiben. Das alkoholische Filtrat läßt nach dem Verjagen des Alkohols einen zähen Sirup zurück, aus dem beim Übersättigen mit Kalilauge (1 : 1) ein dickes Öl zur Abscheidung kommt. Da dasselbe sich in feuchtem Zustand nur schwer in Äther löst, empfiehlt es sich, die rohe Base von der Lauge im Scheidetrichter zu trennen, das Öl mit Äther zu überschichten und geschmolzene Pottasche hinzuzufügen. Wenn die Hauptmenge des anhaftenden Wassers von der Pottasche gebunden ist, löst sich die Substanz in Äther vollständig. Man trocknet die ätherische Lösung schließlich scharf über geschmolzener Pottasche und unterwirft den nach dem Verjagen des Äthers resultierenden Rückstand der Destillation im Vakuum. Unter einem Drucke von ungefähr 20 *mm* geht alles von 144 bis 152° als dicke, fast farblose und geruchlose Flüssigkeit über. Bei der Rektifikation destilliert die Substanz unter einem Drucke von 17 *mm* von 140 bis 143°, unter einem Drucke von 23 *mm* von 154 bis 157°. In Wasser löst sich das Pyrrolidonderivat unter Erwärmung, mit der Kohlensäure der Luft liefert es ein festes Carbaminat.

0·1508 *g* Substanz gaben 0·1331 *g* Wasser und 0·3400 *g* Kohlensäure.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{16}ON_2$
C	61·49	61·45
H	9·81	10·34

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn:

0·0235 *g* Substanz lieferten, im Anilindampf vergast, eine Druckerhöhung von 151 *mm* Paraffinöl (Konstante für Anilin = 1060).

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

		Berechnet für $C_8H_{16}ON_2$
Mol.	164·9	156·24

Aus 25 *g* verarbeiteten Mesityloxyds erhält man bei der ersten Fraktionierung ungefähr 27 *g* einer fast reinen Substanz, welche bei der Rektifikation 20 *g* völlig reiner Base ergeben.

Phenylthioharnstoff des Aminopyrrolidonderivates $C_8H_{16}ON_2$.

Zu einer ätherischen Lösung der Base wird 1 Mol Phenylsenföl unter Abkühlung hinzugefügt. Die Flüssigkeit erwärmt sich beträchtlich und nimmt eine schwach gelbe Farbe an. Binnen kurzem fällt ein krystallinisches Pulver aus, das zunächst abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und schließlich aus heißem Alkohol umkrystallisiert wird. Man erhält so ein lockeres Haufwerk blendendweißer Kryställchen. Die Substanz schmilzt bei 180 bis 181°.

0·1467 *g* vakuumtrockene Substanz gaben 0·0931 *g* Wasser und 0·3322 *g* Kohlensäure.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{21}ON_3S$
C	61·76	61·77
H	7·05	7·28

Anhydrid der 2-Methylamino-4-Methylamino-2, 4-Dimethylpentan-1-Säure.

Die Bereitung dieser Verbindung wird in derselben Weise vorgenommen, wie die des niederen Homologen. Nur wird das Chlorammon hier durch Methylaminchlorhydrat ersetzt. Auch in der Löslichkeit in Äther gleicht die Verbindung $C_9H_{18}ON_2$ dem Körper $C_8H_{16}ON_2$. Unter einem Drucke von 16 bis 18 *mm* destilliert das Anhydrid bei 131 bis 134°, von 15 bis 16 *mm* bei 128 bis 130° als farblose, fast geruchlose, dickliche Flüssigkeit. In seinem Aussehen ähnelt dieses Anhydrid außerordentlich seinem niederen Homologen, nur ist es weniger zähflüssig als dieses.

0·1014 *g* Substanz gaben 0·0968 *g* Wasser und 0·2361 *g* Kohlensäure.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{18}ON_2$
C	63·50	63·43
H	10·60	10·67

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn:

0·0193 *g* Substanz gaben, im Anilindampf vergast, eine Druckerhöhung von 125 *mm* Paraffinöl (Konstante für Anilin = 1060).

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

		Berechnet für $C_9H_{18}ON_2$
Mol.....	163·6	170·26

Die Ausbeute ist ungefähr ebenso groß wie bei der Darstellung von $C_8H_{16}ON_2$.

Phenylthioharnstoff des Aminopyrrolidonderivates $C_9H_{18}ON_2$.

Auch dieser Thioharnstoff bildet sich beim Zusammenbringen der Bestandteile in ätherischer Lösung. Durch Umkrystallisieren aus ziemlich viel heißem Alkohol erhält man ihn in Form krümmeliger Kryställchen.

0·1634 *g* Substanz gaben 0·1178 *g* Wasser und 0·3768 *g* Kohlensäure.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{23}ON_3S$
C	62·90	62·87
H	8·01	7·60

Der Thioharnstoff schmilzt nach vorangehendem Erweichen zwischen 132 und 135°.

Acetylderivat des Anhydrids $C_9H_{18}ON_2$.

In frisch destilliertem Essigsäureanhydrid löst sich die Base unter starker Erwärmung. Man kocht das Gemisch, um die Acetylierung vollständig zu machen, etwa eine halbe Stunde

unter Rückfluß und destilliert sodann das überschüssige Essigsäureanhydrid unter gewöhnlichem Drucke ab. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, das rohe Acetylderivat mit Kaliumcarbonatlösung als gelbbraunes Öl ausgefällt und mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Pottasche getrocknete ätherische Lösung läßt beim Verjagen des Äthers einen dicklichen, krystallinisch erstarrenden Körper zurück. Durch Umkrystallisieren aus einem Gemenge von Benzol und Ligroin erhält man durchsichtige, übereinandergeschichtete Tafeln. In Wasser ist das Acetat mit schwach alkalischer Reaktion beträchtlich löslich. Es schmilzt bei 123 bis 125½°.

0·1357 *g* Substanz gaben 0·1201 *g* Wasser und 0·3113 *g* Kohlensäure.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{20}O_2N_2$
C	62·57	62·18
H	9·83	9·52

Anhydrid der 2-Dimethylamino-4-Methylamino-2,4-Dimethylpentan-1-Säure.

Hier wurde ebenso verfahren wie bei der Darstellung der Anhydride $C_8H_{16}ON_2$ und $C_9H_{18}ON_2$. Das Dimethylaminchlorhydrat gelangte in Form einer wässerig-alkoholischen Lösung zur Anwendung.

Das Rohprodukt ging unter einem Drucke von 13 *mm* zwischen 130 bis 140° über. Auch bei neuerlicher Destillation wurde kein schärferer Siedepunkt beobachtet. Die Substanz gleicht in ihren Eigenschaften völlig den niederen Homologen $C_8H_{16}ON_2$ und $C_9H_{18}ON_2$. Mit der Kohlensäure der Luft entsteht ein Carbaminat.

Die salzsaure Lösung der Base liefert auf Zusatz von Platinchloridlösung keine Fällung. Erst beim Einengen im Vakuum bilden sich schuppige Krystalle des Chloroplatinats, die in Alkohol schwer löslich sind. Man kann daher das Chloroplatinat auch durch Zusatz von Alkohol aus der mit Platinchlorid versetzten salzsauren Lösung der Base ausfällen, ohne sie erst im Vakuum über Schwefelsäure zu konzentrieren.

I. 0·2622 *g* bei 110° getrocknetes Doppelsalz ließen beim Glühen 0·0868 *g* Platin zurück.

II. 0·2236 *g* bei 110° getrocknete Substanz ließen beim Glühen 0·0723 *g* Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{20}ON_2(HCl)_2+PtCl_4$
	I	II	
Pt	33·10	32·33	32·80

Mit Jodmethyl verbindet sich die Base $C_{10}H_{20}ON_2$ unter lebhafter Erwärmung. Das sirupöse Jodmethylat wurde mit Wasser aufgenommen und die wässerige Lösung mit Chlorsilber entjodet. Das das Chlormethylat enthaltende Filtrat lieferte auf Zusatz von Platinchloridlösung momentan keine Fällung. Aber bald trübte sich die Flüssigkeit unter Ausscheidung eines lichtgelbroten, schwer löslichen, krystallinischen Niederschlages.

I. 0·2624 *g* vakuumtrockenes Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·0831 *g* Platin zurück.

II. 0·3095 *g* Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·0979 *g* Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{20}ON_2CH_3Cl.HCl+PtCl_4$
	I	II	
Pt	31·67	31·63	32·04

Das Aurichlorat des Chlormethylates ist eine dichte, gelbe Fällung, die vakuumtrocken analysiert wurde.

I. 0·2981 *g* Substanz gaben beim Glühen 0·1326 *g* Gold.

II. 0·3720 *g* Substanz gaben beim Glühen 0·1655 *g* Gold.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{20}ON_2HClCH_3Cl+2AuCl_3$
	I	II	
Au	44·49	44·49	44·90

Anhydrid der 2-Methylamino-4-Methylamino-2-Methyl-4-Phenylbutan-1-Säure.

Reines, durch Abpressen zwischen Filtrierpapier von anhaftender Mutterlauge vollständig befreites Benzalaceton wird mit der gleichen Gewichtsmenge einer wässerigen 33prozentigen Lösung von Methylamin bei Zimmertemperatur geschüttelt, bis eine vollkommen klare, homogene Lösung des Aminoketons entstanden ist.

Man kühlt diese Lösung auf etwa 0° ab, läßt sie zunächst eine Stunde bei dieser Temperatur stehen, versetzt mit 1 Mol reinsten Cyankaliums und läßt sodann eine wässerig-alkoholische Lösung (1 Raumteil Wasser und 1 Raumteil Alkohol) von 1 Mol salzsaurem Methylamin in kleinen Anteilen unter häufigem Umschütteln einfließen. Man läßt das Gemisch hierauf Zimmertemperatur annehmen und erwärmt es in gut schließender Stöpselflasche 4 Stunden im Wasserbad auf 60°.

Die Verseifung des entstandenen Diaminonitrils sowie auch die weitere Aufarbeitung wird in der bereits früher beschriebenen Weise vorgenommen.

Auch bezüglich der Löslichkeit des feuchten rohen Pyrrolidonderivates in Äther gilt das gelegentlich der Darstellung des Aminopyrrolidonderivates $C_8H_{16}ON_2$ aus Mesityloxyd beobachtete.

Die über geschmolzener Pottasche getrocknete ätherische Lösung wird durch Abdestillieren vom Äther befreit und der Rückstand im Vakuum destilliert. Unter einem Drucke von 13 *mm* geht eine farb- und geruchlose, überaus zähe Flüssigkeit bei 181° konstant über.

0·2055 *g* Substanz gaben 0·1602 *g* Wasser und 0·5354 *g* Kohlensäure.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{18}ON_2$
C	71·05	71·48
H	8·67	8·33

Mit Wasser mischt sich die Base in allen Verhältnissen. Mit der Kohlensäure der Luft bildet sie ein festes Carbaminat, mit Phenylsenföl einen krystallinischen Phenylthioharnstoff. Die Ausbeute ist eine recht befriedigende. Man erhält aus 20 *g* Benzalaceton ungefähr 21 *g* der sorgfältig ausdestillierten Base.

Eine genauere Untersuchung der Aminopyrrolidonderivate steht noch aus. Durch das bisher hierüber Mitgeteilte glaube ich mir das Recht ungestörter weiterer Bearbeitung dieses Gebietes erworben zu haben.

Über einige aus dem Diacetonalkohol gewinnbare Aminolaktone

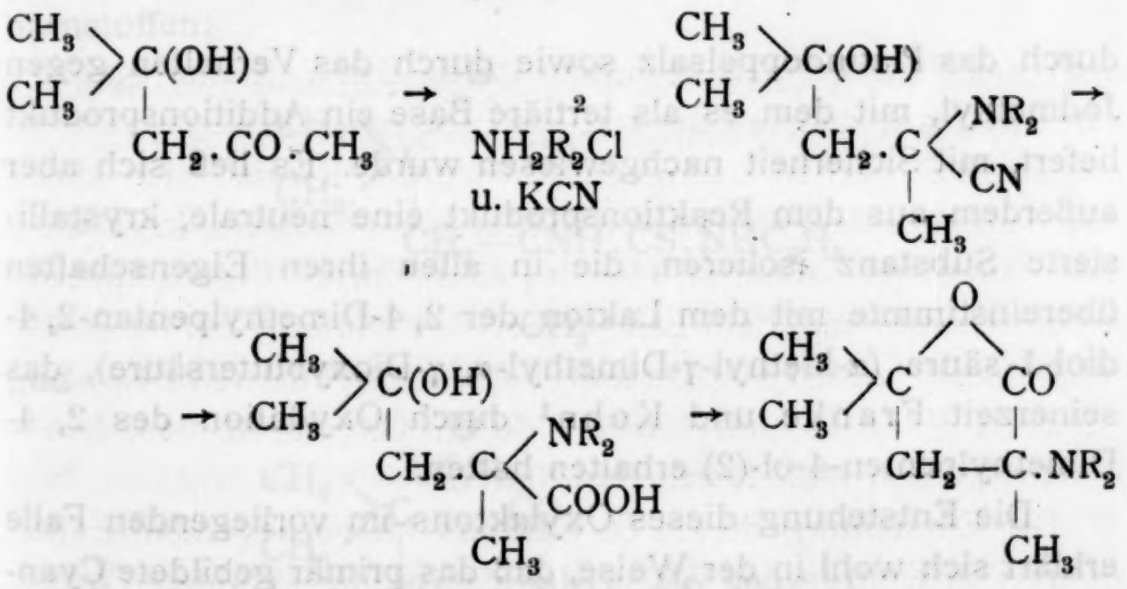
von

Moritz Kohn.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Mai 1908.)

In der vorangehenden Abhandlung[1] ist berichtet worden, daß die Anwendung der Bucherer-Zelinsky'schen Methode auf das Methyldiacetonamin zu Abkömmlingen des Aminopyrrolidons führt. Dieses Ergebnis mußte es wahrscheinlich machen, daß die Anwendung der gleichen Methode auf den Diacetonalkohol die Gewinnung von Aminolaktonen ermöglichen werde:



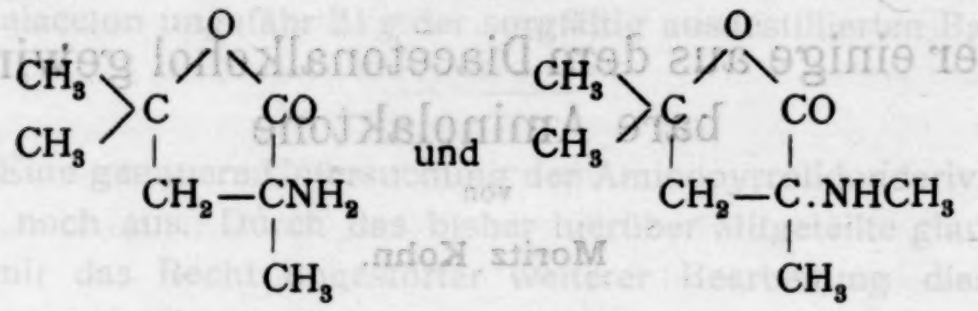
Es wurden ebenso wie beim Methyldiacetonamin Chlorammon, Methylaminchlorhydrat sowie Dimethylaminchlorhydrat

---

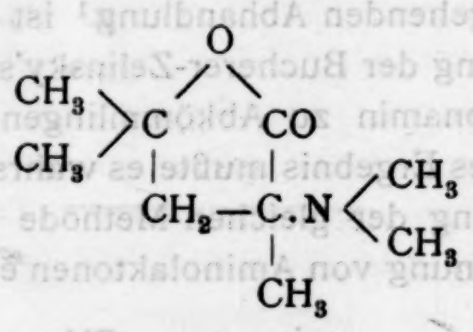
[1] M. Kohn, Über einige aus dem Mesityloxyd und aus dem Benzylidenaceton gewinnbare Aminopyrrolidonderivate.

[2] R kann Wasserstoff oder Alkyl bedeuten.

in Gegenwart von Cyankalium auf den Diacetonalkohol zur Einwirkung gebracht und die entstandenen Oxyaminonitrile verseift. In den beiden ersten Fällen ließen sich die Aminolaktone



in sehr guter Ausbeute und reiner Form gewinnen. Bei Anwendung von Dimethylamin resultierte vorläufig kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemisch, in dem das erwartete Aminolakton

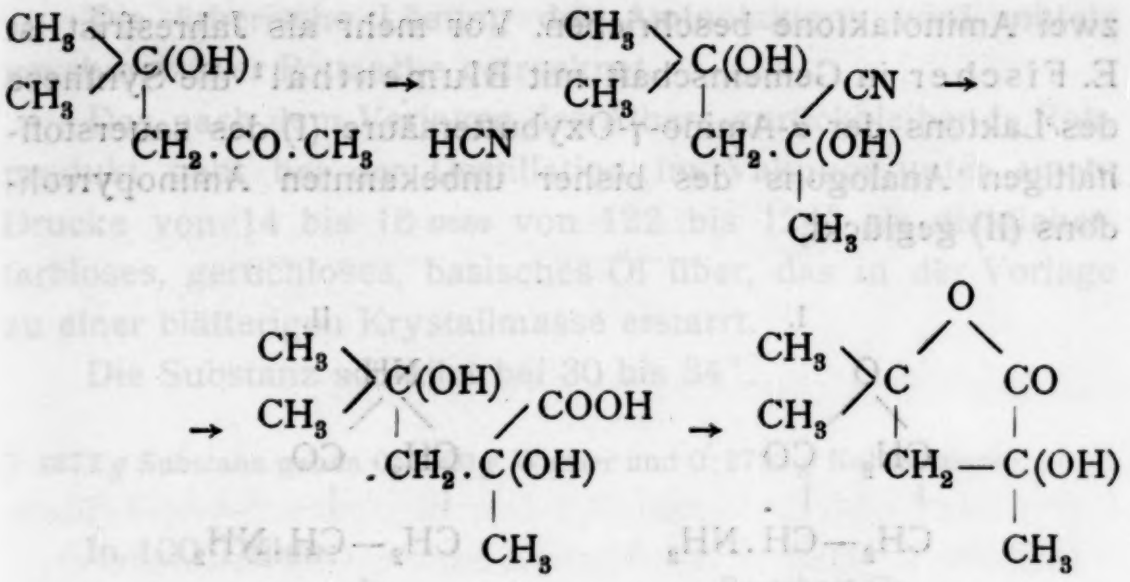


durch das Platindoppelsalz sowie durch das Verhalten gegen Jodmethyl, mit dem es als tertiäre Base ein Additionsprodukt liefert, mit Sicherheit nachgewiesen wurde. Es ließ sich aber außerdem aus dem Reaktionsprodukt eine neutrale, krystallisierte Substanz isolieren, die in allen ihren Eigenschaften übereinstimmte mit dem Lakton der 2, 4-Dimethylpentan-2, 4-diol-1-säure (α-Methyl-γ-Dimethyl-α, γ-Dioxybuttersäure), das seinerzeit Franke und Kohn[1] durch Oxydation des 2, 4-Dimethylpenten-4-ol-(2) erhalten hatten.

Die Entstehung dieses Oxylaktons im vorliegenden Falle erklärt sich wohl in der Weise, daß das primär gebildete Cyanhydrin zum Teil nicht mit Dimethylamin das Oxyaminonitril lieferte, sondern unverändert blieb, so daß bei der Verseifung des Reaktionsgemisches neben dem Aminolakton auch das Oxylakton entstehen mußte:

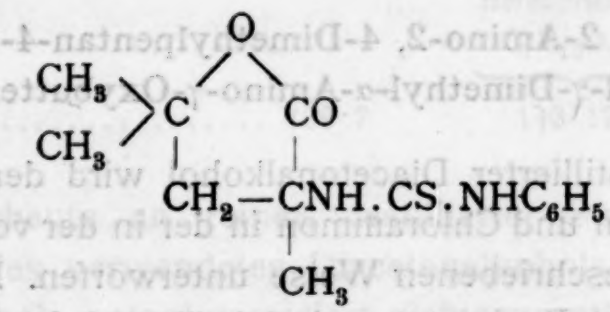
---

[1] Monatshefte für Chemie, 1907, 998 und 999; 1004 und 1005.

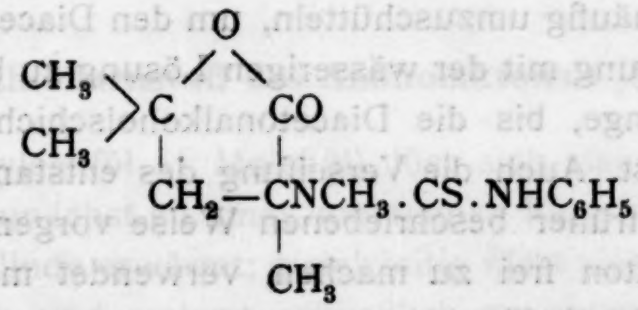


Gleichzeitig geht auch aus dieser Beobachtung hervor, daß die Erklärung, welche für die Entstehung dieses Oxylaktons in dem in Gemeinschaft mit Franke beobachteten Falle gegeben wurde, eine vollkommen richtige ist.

Alle drei in dieser Mitteilung beschriebenen Aminolaktone sind basische Körper, die im Vakuum unzersetzt destillierbar sind. Das Aminolakton $C_7H_{13}ON$ und das Aminolakton $C_8H_{15}ON$ verbinden sich mit Phenylsenföl zu krystallisierten Phenylthioharnstoffen:



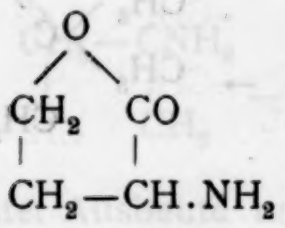
und



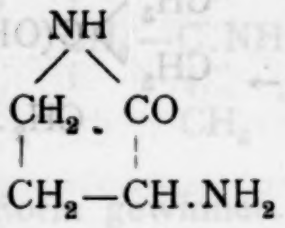
Während die in der vorangehenden Abhandlung beschriebenen Aminopyrrolidonderivate die ersten Vertreter einer neuen Körperklasse sind, fanden sich in der Literatur bereits

zwei Aminolaktone beschrieben. Vor mehr als Jahresfrist ist E. Fischer in Gemeinschaft mit Blumenthal[1] die Synthese des Laktons der α-Amino-γ-Oxybuttersäure (I) des sauerstoffhaltigen Analogons des bisher unbekannten Aminopyrrolidons (II) geglückt,

I.



II.



nachdem er und Leuchs[2] schon früher das Lakton der α-Amino-γ-oxyvaleriansäure erhalten hatten.

Diese beiden von E. Fischer beschriebenen Aminolaktone sind außerordentlich unbeständige Verbindungen; binnen kurzem polymerisieren sie sich zu Dioxydiketopiperazinen. Bei den aus dem Diacetonalkohol gewinnbaren Aminolaktonen kann man auch bei langem Aufbewahren keine Polymerisation beobachten.

Lakton der 2-Amino-2, 4-Dimethylpentan-4-ol-1-Säure (α-Methyl-γ-Dimethyl-α-Amino-γ-Oxybuttersäure).

Frisch destillierter Diacetonalkohol wird der Einwirkung von Cyankalium und Chlorammon in der in der vorangehenden Abhandlung beschriebenen Weise unterworfen. Nur empfiehlt es sich, hier das Reaktionsgemisch während der Erhitzung im Wasserbade häufig umzuschütteln, um den Diacetonalkohol in innige Berührung mit der wässerigen Lösung zu bringen. Man erhitzt so lange, bis die Diacetonalkoholschicht völlig verschwunden ist. Auch die Verseifung des entstandenen Nitrils wird in der früher beschriebenen Weise vorgenommen. Um das Aminolakton frei zu machen, verwendet man eine konzentrierte Pottaschelösung.

---

[1] Berl. Ber., *40*, 106 (1907).

[2] Berl. Ber., *35*, 3787 (1902).

Die ätherische Lösung des Aminolaktons wird mittels geschmolzener Pottasche getrocknet.

Das nach dem Verjagen des Äthers zurückbleibende Rohprodukt geht bei der Destillation im Vakuum unter einem Drucke von 14 bis 16 *mm* von 122 bis 124° als dickliches, farbloses, geruchloses, basisches Öl über, das in der Vorlage zu einer blätterigen Krystallmasse erstarrt.

Die Substanz schmilzt bei 30 bis 34°.

0·1272 *g* Substanz gaben 0·1000 *g* Wasser und 0·2739 *g* Kohlensäure.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{13}O_2N$
C	58·74	58·67
H	8·74	9·18

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn:

0·0128 *g* Substanz bewirkten, im Anilindampfe vergast, eine Druckerhöhung von 97 *mm* Paraffinöl (Konstante für Anilin = 1060).

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

		Berechnet für $C_7H_{13}O_2N$
m	139·7	143·17

Die Ausbeute an reiner, destillierter Substanz beträgt etwa 50% des verwendeten Diacetonalkohols; der Rest des Diacetonalkohols entpolymerisiert sich vermutlich zu Aceton.

Phenylthioharnstoff des Aminolaktons $C_7H_{13}O_2N$.

In Phenylsenföl (1 Molekül) löst sich das Aminolakton (1 Molekül) zunächst zu einer homogenen Flüssigkeit, die sich allmählich gelinde erwärmt; gleichzeitig färbt sich das Gemisch schwach gelb und erstarrt schließlich zu einem Krystallbrei. Derselbe wird mit Äther verrührt, abgesaugt und hierauf aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Beim Erkalten schießen glasglänzende, wetzstein- und rhomboederähnliche Gebilde an.

0·1484 *g* Substanz lieferten 13 *cm*³ trockenen Stickstoff bei 750·5 *mm* Barometerstand und 22° C.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{18}O_2N_2S$
N	10·01	10·09

Der Schmelzpunkt liegt bei 195 bis 198°.

Lakton der 2-Methylamino-2, 4-Dimethylpentan-4-ol-1-Säure (α-Methyl-γ-Dimethyl-α-Methylamino-γ-Oxybuttersäure).

Man verfährt zum Zwecke der Darstellung dieses Laktons ebenso wie bei der Darstellung des Laktons $C_7H_{13}O_2N$; nur kommt hier Methylaminchlorhydrat an Stelle des Chlorammons zur Anwendung. Der Diacetonalkohol verschwindet hier nach viel kürzerer Zeit als bei der Darstellung des Laktons $C_7H_{13}O_2N$. Das Lakton $C_8H_{15}O_2N$ geht unter einem Drucke von 12 *mm* von 108 bis 111° als farblose, fast geruchlose, ölige Flüssigkeit über.

0·1543 *g* Substanz lieferten 0·1310 *g* Wasser und 0·3431 *g* Kohlensäure.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{15}O_2N$
C	60·65	61·07
H	9·44	9·64

Die Ausbeute ist eine bessere als bei der Darstellung von $C_7H_{13}O_2N$.

Phenylthioharnstoff des Laktons $C_8H_{15}O_2N$.

Mit Phenylsenföl (1 Molekül) reagiert das Lakton unter lebhafter Erwärmung. Das Reaktionsprodukt erstarrt rasch krystallinisch. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol erhält man blätterige Kryställchen, die bei 152 bis 154° schmelzen.

0·1878 *g* Substanz lieferten 15·6 *cm*³ trockenen Stickstoff bei 18° C. und 750 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{20}O_2N_2S$
N	9·61	9·60

Lakton der 2-Dimethylamino-2,4-Dimethylpentan-4-ol-1-Säure (α-Methyl-γ-Dimethyl-α-Dimethylamino-γ-Oxybuttersäure).

Zur Darstellung dieses Laktons verfährt man ebenso wie bei der Darstellung der Laktone $C_7H_{13}O_2N$ und $C_8H_{15}O_2N$. Das salzsaure Dimethylamin kam in Form einer alkoholischen Lösung zur Anwendung.

Aus 30 *g* Diacetonalkohol wurden 22 *g* vom Siedepunkte 113° bei 12 *mm* erhalten. Trotz dieses einheitlichen Siedepunktes war die Substanz jedenfalls nicht rein, wie die Analyse lehrte.

0·2478 *g* Substanz lieferten 12 *cm*³ trockenen Stickstoff bei 21° C. und einem Barometerstande von 744 *mm*.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{17}O_2N$
N	5·50	8·20

Molekulargewichtsbestimmungen nach Bleier-Kohn:

I. 0·02585 *g* Substanz lieferten, im Anilindampfe vergast, eine Druckerhöhung von 180 *mm* Paraffinöl (Konstante für Anilin = 1060).

II. 0·0191 *g* eine Druckerhöhung von 134 *mm* Paraffinöl.

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

	I.	II.	Berechnet für $C_9H_{17}O_2N$
m	152·2	151·1	171·21

0·1484 *g* Substanz lieferten 13 *cm*³ trockenen Stickstoff bei 750·5 *mm* Barometerstand und 22° C.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{18}O_2N_2S$
N	10·01	10·09

Der Schmelzpunkt liegt bei 195 bis 198°.

Lakton der 2-Methylamino-2, 4-Dimethylpentan-4-ol-1-Säure (α-Methyl-γ-Dimethyl-α-Methylamino-γ-Oxybuttersäure).

Man verfährt zum Zwecke der Darstellung dieses Laktons ebenso wie bei der Darstellung des Laktons $C_7H_{13}O_2N$; nur kommt hier Methylaminchlorhydrat an Stelle des Chlorammons zur Anwendung. Der Diacetonalkohol verschwindet hier nach viel kürzerer Zeit als bei der Darstellung des Laktons $C_7H_{13}O_2N$. Das Lakton $C_8H_{15}O_2N$ geht unter einem Drucke von 12 *mm* von 108 bis 111° als farblose, fast geruchlose, ölige Flüssigkeit über.

0·1543 *g* Substanz lieferten 0·1310 *g* Wasser und 0·3431 *g* Kohlensäure.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{15}O_2N$
C	60·65	61·07
H	9·44	9·64

Die Ausbeute ist eine bessere als bei der Darstellung von $C_7H_{13}O_2N$.

Phenylthioharnstoff des Laktons $C_8H_{15}O_2N$.

Mit Phenylsenföl (1 Molekül) reagiert das Lakton unter lebhafter Erwärmung. Das Reaktionsprodukt erstarrt rasch krystallinisch. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol erhält man blätterige Kryställchen, die bei 152 bis 154° schmelzen.

0·1878 *g* Substanz lieferten 15·6 *cm*³ trockenen Stickstoff bei 18° C. und 750 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{20}O_2N_2S$
N	9·61	9·60

Lakton der 2-Dimethylamino-2,4-Dimethylpentan-4-ol-1-Säure (α-Methyl-γ-Dimethyl-α-Dimethylamino-γ-Oxybuttersäure).

Zur Darstellung dieses Laktons verfährt man ebenso wie bei der Darstellung der Laktone $C_7H_{13}O_2N$ und $C_8H_{15}O_2N$. Das salzsaure Dimethylamin kam in Form einer alkoholischen Lösung zur Anwendung.

Aus 30 *g* Diacetonalkohol wurden 22 *g* vom Siedepunkte 113° bei 12 *mm* erhalten. Trotz dieses einheitlichen Siedepunktes war die Substanz jedenfalls nicht rein, wie die Analyse lehrte.

0·2478 *g* Substanz lieferten 12 *cm*³ trockenen Stickstoff bei 21° C. und einem Barometerstande von 744 *mm*.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{17}O_2N$
N	5·50	8·20

Molekulargewichtsbestimmungen nach Bleier-Kohn:

I. 0·02585 *g* Substanz lieferten, im Anilindampfe vergast, eine Druckerhöhung von 180 *mm* Paraffinöl (Konstante für Anilin = 1060).

II. 0·0191 *g* eine Druckerhöhung von 134 *mm* Paraffinöl.

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

	I.	II.	Berechnet für $C_9H_{17}O_2N$
m	152·2	151·1	171·21

Diese Zahlen zeigen, daß das erwartete Aminolakton erheblich verunreinigt ist. Es ließ sich nachweisen, daß dem Aminolakton das korrespondierende Oxylakton beigemengt ist. Denn aus dem Vorlaufe hatten sich innerhalb mehrerer Tage tafelförmige Krystalle in beträchtlicher Menge ausgeschieden. Dieselben wurden auf der Tonplatte abgepreßt, mit Ligroin und sodann mit Äther nachgewaschen. Die Analyse ergab:

0·1868 *g* Substanz lieferten 0·1361 *g* Wasser und 0·3969 *g* Kohlensäure.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{12}O_3$
C	57·95	58·28
H	8·09	8·41

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn:

0·0188 *g* lieferten, im Anilindampfe vergast, eine Druckerhöhung von 132·5 *mm* Paraffinöl (Konstante für Anilin = 1060).

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

		Berechnet für $C_7H_{12}O_3$
m	150·4	144·12

Beim Erhitzen in der Kapillare wird die Substanz um 60° herum trübe und schmilzt zwischen 63 und 66°.

Franke und Kohn[1] geben für das Oxylakton $C_7H_{12}O_3$ den Schmelzpunkt 64° an.

Das Chloroplatinat des Aminolaktons wird beim Einengen der salzsauren, mit Platinchlorid versetzten Lösung der Base im Vakuum über Schwefelsäure in Form schöner, durchsichtiger, rotgelber, schmaler Tafeln erhalten, die in einem

[1] Monatshefte für Chemie, 1907, p. 1004.

Sirup eingebettet sind. Man verrührt mit Alkohol, in dem das Doppelsalz sehr schwer löslich ist, saugt ab und wäscht mit Ätheralkohol nach. In Wasser ist das Platindoppelsalz leicht löslich.

0·3894 *g* Substanz ließen beim Glühen 0·1013 *g* Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_{17}O_2N.HCl)_2 + PtCl_4$
Pt	26·01	25·90

Jodmethyl addiert das Aminolakton bereits bei Zimmertemperatur. Es entsteht im Verlauf einiger Stunden ein sirupöses Jodmethylat, dessen wässerige Lösung mit Chlorsilber entjodet wurde.

Die wässerige Lösung des Chlormethylates lieferte auf Zusatz von Goldchloridlösung eine dichte, gelbe Fällung, die vakuumtrocken analysiert wurde.

I. 0·2891 *g* Substanz ließen beim Glühen 0·1084 *g* Gold zurück.

II. 0·1710 *g* Substanz ließen beim Glühen 0·0644 *g* Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{17}O_2N.CH_3Cl.AuCl_3$
	I	II	
Au	37·49	37·66	37·54

Aus der mit Platinchlorid versetzten wässerigen Lösung des Chlormethylates schieden sich allmählich Nadeln und Spieße ab, die sich beim Konzentrieren im Vakuum über Schwefelsäure noch vermehrten.

0·3060 *g* vakuumtrockenes Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·0762 *g* Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_{17}O_2N.CH_3Cl)_2 + PtCl_4$
Pt	24·90	24·97

Die Untersuchung soll nach verschiedener Richtung fortgesetzt werden.

Über das 2-Methylamino-4-Amino-2-Methylpentan

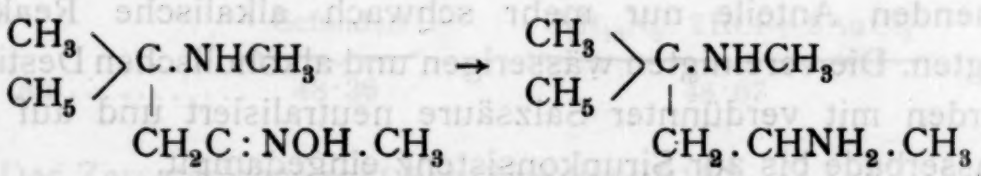
von

Moritz Kohn und **Otto Morgenstern.**

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Mai 1908.)

Die Reduktion des Oxims des Diacetonamins hat zum 2, 4-Diamino-2-Methylpentan[1] geführt. Da durch die Beobachtung des einen von uns, daß das Mesityloxyd sich glatt mit Methylamin zu Methyldiacetonamin vereinigt, das Methyldiacetonamin und somit auch sein Oxim leicht zugänglich geworden sind, erschien es schon der Vollständigkeit wegen wünschenswert, auch die Reduktion des Oxims des Methyldiacetonamins auszuführen, die zum 2-Methylamino-4-Amino-2-Methylpentan führen mußte:



Wie im folgenden mitgeteilt wird, läßt sich dieses Diamin durch Reduktion des Oxims in sehr guter Ausbeute gewinnen. Da dieses Diamin, so weit uns bekannt, das erste Diamin ist, das gleichzeitig primären und sekundären Charakter hat, dürfte sich seine genauere Untersuchung vielleicht noch in mancher Hinsicht interessant gestalten.

Es erscheint ferner bemerkenswert, daß, während das niedere Homologe unseres Diamins, das 2, 4-Diamino-2-Methylpentan, wie von Harries und Adamiantz[2] beobachtet wurde

---

[1] M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 1902, 14 u. f.

[2] Berl. Ber., *34*, 301.

und später der eine von uns bestätigen[1] konnte, sich nur in Form einer innerhalb eines beträchtlichen Siedepunktsintervalls übergehenden Fraktion gewinnen ließ, das 2-Methylamino-4-Amino-2-Methylpentan schon bei der Destillation unter Atmosphärendruck einen völlig scharfen Siedepunkt zeigt.

Darstellung und Eigenschaften des 2-Methylamino-4-Amino-2-Methylpentans.

Das erforderliche Oxim des Methyldiacetonamins wurde nach den Angaben des einen von uns[2] dargestellt. 63 *g* dieses Oxims wurden in der ungefähr zehnfachen Gewichtsmenge absoluten Alkohols gelöst. In die siedende Lösung wurde die dreifache der berechneten Menge metallischen Natriums eingetragen. Um alles Natrium in Lösung zu bringen, muß noch etwa die gleiche Gewichtsmenge absoluten Alkohols zugefügt werden. Nach beendeter Reduktion wurde Wasser hinzugegeben, um das Natriumäthylat zu zerlegen und sodann im Wasserdampfstrome destilliert. Zuerst ging nur schwach alkalisch reagierender Alkohol über und erst nachdem die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert war, begann das Diamin überzugehen. Die Destillation wurde unterbrochen, als die übergehenden Anteile nur mehr schwach alkalische Reaktion zeigten. Die vereinigten wässerigen und alkoholischen Destillate wurden mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und auf dem Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz eingedampft.

Durch Verrühren mit starker Kalilauge (1:1) wurde das Diamin in Freiheit gesetzt, mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung über Stangenkali scharf getrocknet.

Das nach dem Verjagen des Äthers zurückbleibende Rohprodukt ging bei der Destillation unter Atmosphärendruck bis auf einen Vorlauf von etwa 2 *g* vollständig innerhalb weniger Grade um 166° über (37 *g*). Das reine Diamin destilliert konstant bei 166 bis 167° (unkorr.) unter Atmosphärendruck. Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von äußerst intensivem

---

[1] M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 1902, p. 16.

[2] A. a. O.

Amingeruch; mit Wasser mischt es sich unter Erwärmung. Es ist in Alkohol leicht löslich und raucht an feuchter Luft.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0279 *g* Substanz bewirkten, im Toluoldampf vergast, eine Druckerhöhung von 197 *mm* Paraffinöl (Konstante für Toluol = 910).

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{18}N_2$
m	128·8	130·26

Das Golddoppelsalz fällt aus mäßig konzentrierter Lösung sofort krystallinisch aus. Da es sich beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser leicht zersetzt, wurde das gefällte Salz, nachdem es mit Wasser nachgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet war, analysiert.

0·2744 *g* vakuumtrockenes Golddoppelsalz ließen beim Glühen 0·1327 *g* Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{18}N_2 . 2HCl + 2AuCl_3$
Au	48·36	48·67

Der Zersetzungspunkt liegt bei etwa 215°.

Das Chloroplatinat des Diamins ist in Wasser ziemlich leicht löslich und mußte daher durch Eindunsten der mit Platinchlorid versetzten salzsauren Lösung der Base im Vakuum über Schwefelsäure dargestellt werden. Es krystallisiert in kurzen Säulen. Es zersetzt sich um 220° herum.

0·4189 *g* bei 130° getrocknetes Doppelsalz ließen beim Glühen 0·1514 *g* metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{18}N_2 . 2HCl + PtCl_4$
Pt	36·14	36·09

Das Pikrat des Diamins wurde in warmer wässeriger Lösung unter Anwendung eines geringen Überschusses an Base bereitet. In heißem Wasser schmilzt es zu einem Öl. Beim Erkalten fällt es in Schuppen aus, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

0·2354 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten 0·3302 *g* Kohlensäure und 0·0797 *g* Wasser.

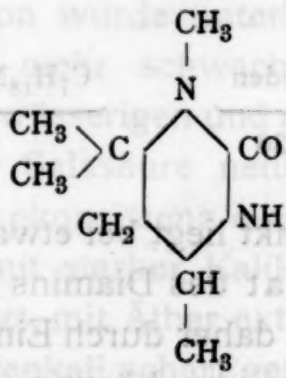
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{24}O_{14}N_8$
C	38·26	38·74
H	3·77	4·11

Beim Erhitzen der Kapillare tritt bei 199 bis 200° Zersetzung ein.

Einwirkung von Diäthylcarbonat auf das Diamin.

Das Diamin liefert beim Erhitzen mit der äquimolekularen Menge Diäthylcarbonat[1] unter Abspaltung zweier Moleküle Alkohol den zyklischen Harnstoff:



Die Darstellung dieses Harnstoffs wurde in der folgenden Weise vorgenommen: Das Diamin wurde mit der äquimolekularen Menge Diäthylcarbonat im geschlossenen Rohre 30 Stunden auf 200° erhitzt. Nach beendeter Erhitzung stellte der Röhreninhalt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, die zunächst einer fraktionierten Destillation unterworfen wurde. Zuerst ging hiebei Alkohol, dann unverändertes Äthyl-

[1] E. Fischer und Koch, Annalen, *232*, 224 und 227.

carbonat, schließlich unverändertes Diamin über. Bald nachdem die Siedetemperatur des Diamins erreicht war, zeigten sich Krystalle im Kühlrohr. Die Destillation wurde jetzt unterbrochen und beim Erkalten war der Rückstand im Destillierkolben zu einem schwach gelb gefärbten Krystallkuchen erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus Äther wurde der Harnstoff in rein weißen, körnigen Krystallen erhalten, die den Schmelzpunkt 132 bis 133° zeigten.

0·2226 *g* Substanz gaben 0·4983 *g* Kohlensäure und 0·2058 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{16}ON_2$
C	61·05	61·45
H	10·28	10·34

Die Substanz läßt sich unter Atmosphärendruck unzersetzt destillieren; sie siedet bei 292 bis 293° (unkorr.) bei 741 *mm* Druck.

Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.

XVIII. Abhandlung:

Veresterung unsymmetrischer zweibasischer Säuren mit Diazomethan

von

Rud. Wegscheider, k. M. k. Akad., und **Heinrich Gehringer.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Mai 1908.)

Die Versuche des einen von uns und seiner Mitarbeiter haben ergeben, daß der Verlauf verschiedener Reaktionen zur Darstellung von Estersäuren in verschiedener Weise von der Konstitution der Säuren beeinflußt wird. Es war daher von Interesse, auch die Veresterung mit Diazomethan[1] nach dieser Richtung zu untersuchen. Ein Teil der erhaltenen Ergebnisse (und zwar die von A. Glogau ausgeführten Versuche mit Phtalonsäure und Homophtalsäure) sind bereits veröffentlicht.[2] Im folgenden werden Beobachtungen über das Verhalten der 3-Nitrophtalsäure, 4-Oxyphtalsäure, Hemipinsäure, Nitroterephtalsäure, Kampfersäure und *p*-Sulfobenzoesäure mitgeteilt.[3]

In der Regel wurden auf 2 Mole Säure ungefähr 1 Mol Diazomethan (nach v. Pechmann[4] durch Titration mit Jod

---

[1] v. Pechmann, Ber. der Deutschen chem. Ges., *27*, 1889 (1894); *28*, 857 (1895).

[2] Wegscheider und Glogau, Monatshefte für Chemie, *24*, 918, 935, 947 (1903).

[3] Die Versuche sind größtenteils in den Jahren 1902 und 1903 ausgeführt und ihr Ergebnis 1903 kurz erwähnt worden (Ber. der Deutschen chem. Ges., *36*, 1546 [1903]).

[4] Ber. der Deutschen chem. Ges., *27*, 1890 (1894).

bestimmt) verwendet. Daß diese Titrationsmethode zu niedrige Ergebnisse liefert, ist bereits mitgeteilt worden.[1] Demgemäß wurde meist weitergehende Veresterung beobachtet als der in obiger Weise bestimmten Diazomethanmenge entspricht.

Die Reaktion verlief sehr lebhaft. In der Regel wurden überwiegend Neutralester und unveresterte Säure, dagegen nur wenig Estersäure erhalten; als Darstellungsmethode für Estersäuren wird daher die Veresterung mit Diazomethan in der Regel nicht in Betracht kommen.

Sieht man von dem nicht vollständig durchgeführten Versuch mit der *p*-Sulfobenzoesäure ab, so ist das Auftreten beider isomerer Estersäuren (in unbekanntem Mengenverhältnis) bei der Einwirkung von Diazomethan auf 4-Oxyphtalsäure und Kampfersäure wahrscheinlich gemacht worden. Dagegen wurde bei der 3-Nitrophtalsäure, Hemipinsäure und Nitroterephtalsäure nur die Bildung von *a*-Estersäuren[2] nachgewiesen. Das gleiche hat Glogau an der Phtalonsäure und Homophtalsäure beobachtet.

Es zeigt sich also, daß die Einwirkung von Diazomethan auf zweibasische Säuren dieselben Estersäuren gibt, wie die von Jodmethyl auf die sauren Salze.[3] Hiernach ist die Veresterung mit Diazomethan ebenso wie die Esterbildung aus den sauren Salzen mit Jodalkylen[4] eine Reaktion, bei der hauptsächlich zunächst das stärkere Carboxyl verestert wird. Dies ist ohne weiteres begreiflich, wenn die Vermutung von v. Pechmann[5] richtig ist, daß Diazomethan mit Säuren vorerst Salze $CH_3-N=N-X$ (wo X das Anion der Säure) bildet, die dann unter Stickstoffentwicklung die Methylester geben. Bewiesen ist diese Vermutung allerdings nicht und es steht

---

[1] Wegscheider und Gehringer, Monatshefte für Chemie, *24*, 364 (1903).

[2] Wegscheider, Ber. der Deutschen chem. Ges., *35*, 4329 (1902).

[3] Nur bei der 4-Oxyphtalsäure besteht insofern ein Unterschied, als bei der Einwirkung von Diazomethan die Bildung beider isomeren Estersäuren wahrscheinlich gemacht, bei der Behandlung des sauren Kalisalzes mit Jodmethyl dagegen nur eine Estersäure isoliert wurde; die Entstehung der zweiten ist aber nicht ausgeschlossen.

[4] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 131 (1895) usw.

[5] Ber. der Deutschen chem. Ges., *31*, 502 (1898).

daher nichts im Wege, einen anderen Mechanismus für die Einwirkung des Diazomethans anzunehmen. Der beobachtete Reaktionsverlauf konnte auch schon daraus vermutet werden, daß Diazomethan insbesondere mit stark sauren Gruppen rasch reagiert, sodaß z. B. bei der Methylierung tautomerer Verbindungen vorwiegend die Abkömmlinge der am stärksten sauren Formen entstehen.[1]

3-Nitrophtalsäure.

Ein Vorversuch, bei dem die Säure mit jener Menge von Diazomethanlösung versetzt wurde, die zur Bildung der Estersäure erforderlich war, ergab nur Neutralester (neben unveränderter Säure). Daher wurde bei einem zweiten Versuch nur die Hälfte der theoretischen Menge Diazomethanlösung verwendet.

7 *g* 3-Nitrophtalsäure (Schmelzpunkt 219°) wurden in wasserfreiem Äther gelöst und mit 110 cm^3 Diazomethanlösung (nach der Jodtitration 0·0064 *g* CH_2N_2 im Kubikzentimeter) versetzt, einige Stunden stehen gelassen und die Lösung mit verdünnter wässeriger Ammoniaklösung unter Schütteln so lange versetzt, bis die wässerige Schicht schwach alkalisch blieb. Die ätherische Schicht enthielt dann 2·4 *g* Neutralester (Schmelzpunkt 59 bis 64°, nach dem Umkrystallisieren aus wenig Äther 67°).

Der wässerigen Lösung wurde die organische Substanz durch Ansäuern und Ausäthern entzogen. Beim Auskochen mit Benzol blieben 3·2 *g* freie Nitrophtalsäure (Schmelzpunkt 211 bis 218°) ungelöst. Die Benzollösung hinterließ ein dickes, bald krystallisierendes Öl. Durch Umkrystallisieren aus Wasser wurden 0·25 *g* einer Substanz erhalten, die rasch erhitzt bei 95°, nach dem Trocknen bei 100° aber bei 144° schmolz, also die von Wegscheider und Lipschitz[2] beschriebene 3-Nitrophtal-*a*-methylestersäure war. Das Filtrat von dieser Krystalli-

---

[1] Degner und v. Pechmann, Ber. der Deutschen chem. Ges., *30*, 646 (1897). Dementsprechend gibt Diazomethan mit Aldehydsäuren *n*-Ester (H. Meyer, Monatshefte für Chemie, *26*, 1295 [1905]).

[2] Monatshefte für Chemie, *21*, 792 (1900). Über den Schmelzpunkt siehe auch die ungefähr gleichzeitig an dieser Stelle erschcinende »Notiz über 3-Nitrophtalestersäuren« von R. Wegscheider.

sation gab beim Eindampfen ein Öl. *b*-Estersäure konnte nicht isoliert werden.

4-Oxyphtalsäure.

5·2 *g* eines bei 180° schmelzenden Präparates wurden in Äther unter Zusatz von Methylalkohol gelöst und 54 cm^3 ätherischer Diazomethanlösung (1 $cm^3 = 0{\cdot}0076\,g$ CH_2N_2, 34% der für Bildung der Estersäure berechneten Menge) versetzt. Nach 12 Stunden wurde die ätherische Lösung von sauren Substanzen durch Schütteln mit wässeriger Natriumcarbonatlösung befreit. Der Äther enthielt dann noch 0·7 *g* 4-Oxyphtalsäuredimethylester, der nach Fällung aus Benzol mit Ligroin bei 103 bis 104° schmolz.[1]

Die in der Natriumcarbonatlösung enthaltene organische Substanz (4·4 *g*) wurde mit Benzol ausgekocht, wobei nur sehr wenig in Lösung ging. Der Benzolrückstand wurde bei 130° weich und schmolz bei 150 bis 169°. Durch oftmalige gebrochene Fällung der ätherischen Lösungen mit Petroläther gelang es nur in geringem Maße, dieses Gemisch zu entwirren. Als in Äther verhältnismäßig schwer löslich konnte eine kleine Menge unveränderter 4-Oxyphtalsäure isoliert werden (Schmelzpunkt 177 bis 180°, rotgelbe Eisenreaktion).

4-Methoxyphtalsäure konnte nicht vorliegen, da diese Säure mit Eisenchlorid eine gelbe Fällung gibt.[2] Den Schmelzpunkt fanden Schall und Moschner bei ungefähr 140°, Fritsch[3] bei 164°, Eijkman[4] bei 167°, Bentley und Weizmann[5] bei 170° (langsam erhitzt) oder 178° (rasch erhitzt.)

Außerdem wurden (neben tiefer schmelzenden Fraktionen) von ungefähr reinen Substanzen zwei kleine Fraktionen erhalten, eine bei 160 bis 161° schmelzend, die in konzentrierter Lösung eine rötliche Eisenchloridreaktion gab, und eine vom Schmelzpunkt 163 bis 166°, die mit Eisenchlorid Gelbfärbung

---

[1] Rée (Lieb. Ann., *233*, 234 [1886]) gibt 102° an, Wegscheider und Piesen (Monatshefte für Chemie, *23*, 398 [1902]) 104°, Bentley und Weizmann (Chem. Zentralbl., 1907, I, 1120) 107 bis 108°.

[2] Schall, Ber. der Deutschen chem. Ges., *12*, 829 (1879); Moschner, ebendort, *33*, 743 (1900).

[3] Lieb. Ann., *296*, 357 (1897).

[4] Chem. Zentralbl., 1904, I, 1597.

[5] A. a. O.

gab. Diese beiden Fraktionen waren untereinander verschieden, da sie den Mischschmelzpunkt 148 bis 158° (Erweichen bei 142°) gaben. Es sind also wahrscheinlich die beiden isomeren 4-Oxyphtalmethylestersäuren entstanden. Die 1-Estersäure schmilzt nach Wegscheider und Bondi[1] bei 159 bis 160°, die 2-Estersäure nach Wegscheider und Piesen[2] bei 166°. Daß nicht 4-Methoxyphtalsäure vorlag, geht aus der nur mäßigen Löslichkeit in Wasser und aus dem Fehlen des Eisenniederschlages hervor. Das Vorliegen der noch unbekannten 4-Methoxyphtalestersäuren ist unwahrscheinlich, weil der Eintritt der Methylgruppe in das phenolische Hydroxyl gewöhnlich den Schmelzpunkt beträchtlich erniedrigt. Bei der Fraktion 163 bis 166° könnte man auch an unreine 4-Oxyphtalsäure denken; diese Vermutung konnte aber durch die beim Mischen eintretende Schmelzpunktserniedrigung widerlegt werden.

Hemipinsäure.[3]

8 *g* Hemipinsäure wurden in absolutem Äther gelöst und mit 100 cm^3 ätherischer Diazomethanlösung (1 $cm^3 = 0{\cdot}008\,g$ CH_2N_2) versetzt. Es wurden 4 *g* freie Hemipinsäure, 3 *g* Neutralester und 1 *g* Hemipin-*a*-methylestersäure (Schmelzpunkt 117 bis 118°, Identifizierung durch die Eisenreaktion) gewonnen. Zur Bildung der erhaltenen Ester waren 1·17 *g* Diazomethan erforderlich, während nach der Jodtitration nur 0·8 *g* verwendet wurden.

Nitroterephtalsäure.

2 *g* Säure in ätherischer Lösung wurden mit 30 cm^3 Diazomethanlösung (1 $cm^3 = 0{\cdot}0064\,g$ CH_2N_2) versetzt. Nach Ablauf der Reaktion wurde die ätherische Lösung mit sehr verdünntem Ammoniak ausgeschüttelt. Der Äther enthielt dann 0·7 *g* Neutralester (Schmelzpunkt 74°). Die wässerige Lösung gab 1·2 *g* Substanz, die bei 160° zu sintern begann, bei 200° weich wurde und bei 230° schmolz. Diese wurde mit Benzol ausgekocht, wobei Nitroterephtalsäure ungelöst blieb. Durch Umkrystallisieren des in Benzol Löslichen wurden 0·18 *g* Nitro-

[1] Monatshefte für Chemie, *26*, 1067 (1905).

[2] Monatshefte für Chemie, *23*, 398 (1902).

[3] Dieser Versuch wurde von Herrn P. v. Rušnov ausgeführt.

sation gab beim Eindampfen ein Öl. *b*-Estersäure konnte nicht isoliert werden.

4-Oxyphtalsäure.

5·2 *g* eines bei 180° schmelzenden Präparates wurden in Äther unter Zusatz von Methylalkohol gelöst und 54 cm^3 ätherischer Diazomethanlösung (1 $cm^3 = 0{\cdot}0076\ g\ CH_2N_2$, 34% der für Bildung der Estersäure berechneten Menge) versetzt. Nach 12 Stunden wurde die ätherische Lösung von sauren Substanzen durch Schütteln mit wässeriger Natriumcarbonatlösung befreit. Der Äther enthielt dann noch 0·7 *g* 4-Oxyphtalsäuredimethylester, der nach Fällung aus Benzol mit Ligroin bei 103 bis 104° schmolz.[1]

Die in der Natriumcarbonatlösung enthaltene organische Substanz (4·4 *g*) wurde mit Benzol ausgekocht, wobei nur sehr wenig in Lösung ging. Der Benzolrückstand wurde bei 130° weich und schmolz bei 150 bis 169°. Durch oftmalige gebrochene Fällung der ätherischen Lösungen mit Petroläther gelang es nur in geringem Maße, dieses Gemisch zu entwirren. Als in Äther verhältnismäßig schwer löslich konnte eine kleine Menge unveränderter 4-Oxyphtalsäure isoliert werden (Schmelzpunkt 177 bis 180°, rotgelbe Eisenreaktion).

4-Methoxyphtalsäure konnte nicht vorliegen, da diese Säure mit Eisenchlorid eine gelbe Fällung gibt.[2] Den Schmelzpunkt fanden Schall und Moschner bei ungefähr 140°, Fritsch[3] bei 164°, Eijkman[4] bei 167°, Bentley und Weizmann[5] bei 170° (langsam erhitzt) oder 178° (rasch erhitzt.)

Außerdem wurden (neben tiefer schmelzenden Fraktionen) von ungefähr reinen Substanzen zwei kleine Fraktionen erhalten, eine bei 160 bis 161° schmelzend, die in konzentrierter Lösung eine rötliche Eisenchloridreaktion gab, und eine vom Schmelzpunkt 163 bis 166°, die mit Eisenchlorid Gelbfärbung

---

[1] Rée (Lieb. Ann., *233*, 234 [1886]) gibt 102° an, Wegscheider und Piesen (Monatshefte für Chemie, *23*, 398 [1902]) 104°, Bentley und Weizmann (Chem. Zentralbl., 1907, I, 1120) 107 bis 108°.

[2] Schall, Ber. der Deutschen chem. Ges., *12*, 829 (1879); Moschner, ebendort, *33*, 743 (1900).

[3] Lieb. Ann., *296*, 357 (1897).

[4] Chem. Zentralbl., 1904, I, 1597.

[5] A. a. O.

gab. Diese beiden Fraktionen waren untereinander verschieden, da sie den Mischschmelzpunkt 148 bis 158° (Erweichen bei 142°) gaben. Es sind also wahrscheinlich die beiden isomeren 4-Oxyphtalmethylestersäuren entstanden. Die 1-Estersäure schmilzt nach Wegscheider und Bondi[1] bei 159 bis 160°, die 2-Estersäure nach Wegscheider und Piesen[2] bei 166°. Daß nicht 4-Methoxyphtalsäure vorlag, geht aus der nur mäßigen Löslichkeit in Wasser und aus dem Fehlen des Eisenniederschlages hervor. Das Vorliegen der noch unbekannten 4-Methoxyphtalestersäuren ist unwahrscheinlich, weil der Eintritt der Methylgruppe in das phenolische Hydroxyl gewöhnlich den Schmelzpunkt beträchtlich erniedrigt. Bei der Fraktion 163 bis 166° könnte man auch an unreine 4-Oxyphtalsäure denken; diese Vermutung konnte aber durch die beim Mischen eintretende Schmelzpunktserniedrigung widerlegt werden.

Hemipinsäure.[3]

8 *g* Hemipinsäure wurden in absolutem Äther gelöst und mit 100 cm^3 ätherischer Diazomethanlösung (1 $cm^3 = 0{\cdot}008\,g$ CH_2N_2) versetzt. Es wurden 4 *g* freie Hemipinsäure, 3 *g* Neutralester und 1 *g* Hemipin-*a*-methylestersäure (Schmelzpunkt 117 bis 118°, Identifizierung durch die Eisenreaktion) gewonnen. Zur Bildung der erhaltenen Ester waren 1·17 *g* Diazomethan erforderlich, während nach der Jodtitration nur 0·8 *g* verwendet wurden.

Nitroterephtalsäure.

2 *g* Säure in ätherischer Lösung wurden mit 30 cm^3 Diazomethanlösung (1 $cm^3 = 0{\cdot}0064\,g$ CH_2N_2) versetzt. Nach Ablauf der Reaktion wurde die ätherische Lösung mit sehr verdünntem Ammoniak ausgeschüttelt. Der Äther enthielt dann 0·7 *g* Neutralester (Schmelzpunkt 74°). Die wässerige Lösung gab 1·2 *g* Substanz, die bei 160° zu sintern begann, bei 200° weich wurde und bei 230° schmolz. Diese wurde mit Benzol ausgekocht, wobei Nitroterephtalsäure ungelöst blieb. Durch Umkrystallisieren des in Benzol Löslichen wurden 0·18 *g* Nitro-

[1] Monatshefte für Chemie, *26*, 1067 (1905).

[2] Monatshefte für Chemie, *23*, 398 (1902).

[3] Dieser Versuch wurde von Herrn P. v. Rušnov ausgeführt.

terephtal-*a*-methylestersäure[1] (Schmelzpunkt 172 bis 173°) erhalten.

Kampfersäure.

12·2 *g* Säure wurden unter Zusatz wenig wasserfreien Methylalkohols in Äther gelöst und mit 1·28 *g* Diazomethan in ätherischer Lösung versetzt. Nach dem Durchschütteln mit sehr verdünntem Ammoniak enthielt der Äther noch 3 *g* eines Öls, welches wohl der Neutralester der Kampfersäure war. Aus der ammoniakalischen Lösung wurden durch Ansäuern und Ausäthern 10 *g* eines Sirups erhalten, welcher bei der Behandlung mit Ligroin 3 *g* Kampfersäure (Schmelzpunkt 182°) ungelöst ließ. Aus dem in Ligroin löslichen Sirup, welcher selbst nach wochenlangem Stehen nur sehr spärliche Krystallisation zeigte, konnte durch neuerliche Ligroinbehandlung nur eine äußerst geringe Menge Kampfersäure abgeschieden werden. Nach den Erfahrungen von Wegscheider[2] darf angenommen werden, daß dieser Sirup ein Gemisch der beiden Kampferestersäuren mit Kampfersäure war; allerdings hatten Versuche, wenigstens etwas von den Estersäuren durch fraktionierte Fällung mit Kupfersulfat und Silbernitrat zu isolieren, keinen Erfolg.

***p*-Sulfobenzoesäure.**

11 *g* Säure wurden in Äther verteilt und mit 1·1 *g* Diazomethan in Äther vermischt. Es schied sich eine ölige Schicht ab. Der Äther gab 5·1 *g* Rückstand vom Schmelzpunkt 82 bis 88°, der beim Umkrystallisieren aus Äther schöne Krystalle vom Schmelzpunkt 86 bis 90° gab, also Neutralester.[3] Die ölige Schicht erstarrte über Phosphorpentoxyd und schmolz dann bei 120°. Sie ging leider verloren.

Die vorstehenden Versuche sind unter teilweiser Verwendung einer von der kaiserl. Akademie der Wissenschaften dem einen von uns bewilligten Subvention für Arbeiten mit Diazomethan ausgeführt worden, wofür auch an dieser Stelle ergebener Dank gesagt werden soll.

---

[1] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *23*, 405 (1902).

[2] Monatshefte für Chemie, *20*, 687 (1899).

[3] Wegscheider und Furcht, Monatshefte für Chemie, *23*, 1126 (1902).

Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.

XIX. Abhandlung:

Über die Veresterung der Phtalonsäure

von

Rud. Wegscheider,

k. M. k. Akad.

Aus dem I. chemischen Laboratorium an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Mai 1908.)

Die Versuche von A. Glogau[1] haben ergeben, daß bei verschiedenen Methoden zur Darstellung von Estersäuren aus der Phtalonsäure immer dieselbe Estersäure erhalten wird. Die erzielten Ausbeuten lassen erkennen, daß die Mengen der etwa gebildeten zweiten Estersäure, welche nicht isoliert werden konnte, jedenfalls kleiner sein müssen als die der isolierten. Letztere ist daher (abgesehen von der etwaigen Neutralesterbildung u. dgl.) als das Hauptprodukt bei allen untersuchten Reaktionen anzusehen. Wie sich diese Befunde zu den von mir für unsymmetrische zweibasische Säuren aufgestellten Veresterungsregeln verhalten, konnte damals wegen Fehlens verschiedener hierfür notwendiger Beobachtungen nur in geringem Maße erörtert werden.[2]

Seither hat Glogau[3] gezeigt, daß die bei den Versuchen erhaltene Phtalonmethylestersäure die Konstitution

---

[1] Monatshefte für Chemie, *24*, 921 (1903).

[2] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *24*, 915 (1903).

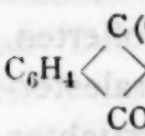
[3] Monatshefte für Chemie, *25*, 391 (1904).

$C_6H_4(COOH)(CO—COOCH_3)$ hat; es ist also das »aliphatische« Carboxyl verestert.

Es kann ferner als sichergestellt gelten, daß das aliphatische Carboxyl der Phtalonsäure das stärker saure ist. Nach den Messungen von Süß[1] ist die Affinitätskonstante der Phtalonsäure etwa 2·1, die ihrer Estersäure 0·015. Nun ist die Affinitätskonstante einer zweibasischen Säure in der Regel ungefähr gleich der Summe der Konstanten der beiden Methylestersäuren.[2] Daher wird der unbekannten zweiten Phtalonestersäure (mit freiem aliphatischen Carboxyl) eine sehr viel höhere Konstante zukommen als der bekannten (mit freiem aromatischen Carboxyl).

Da nun der Einfluß des methylierten Carboxyls als Substituenten auf die Affinitätskonstanten freier Carboxyle von dem Einfluß des freien Carboxyls als Substituenten nur wenig abweicht[3] und da analog damit wohl auch vermutet werden kann, daß auch die Gruppen CO—COOH und $CO—COOCH_3$ als Substituenten ungefähr gleichen Einfluß auf die Affinitätskonstanten ausüben werden, folgt aus der Affinitätskonstante der Säure und der Estersäure, daß das aliphatische Carboxyl das stärkere ist. Dies steht auch im Einklang mit der Tatsache, daß α-Ketonsäuren ungewöhnlich starke Säuren sind.[4]

Dieser Schluß könnte durch den Hinweis bemängelt werden, daß die Phtalonestersäure in wässeriger Lösung teilweise in der tautomeren Form



existieren und daher die Estersäure der wahren Phenylglyoxyl-*o*-carbonsäure eine höhere als die beobachtete Konstante haben könnte.[5] Daß die Phtalonestersäure in wässeriger Lösung zum Teil der erwähnten tautomeren Form entspricht, ist in der Tat nicht unwahrscheinlich. Für die Ungültigkeit des vorigen Schlusses wäre aber erforderlich, daß die Estersäure der wahren Phenylglyoxyl-*o*-carbonsäure mit verestertem aliphatischem Carboxyl eine Affinitätskonstante von 0·8 oder darüber haben und daß demgemäß die Gruppe

---

[1] Monatshefte für Chemie, *26*, 1340 (1905).

[2] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 158 (1895); vgl. auch ebendort, *23*, 347 (1902).

[3] Vgl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *23*, 290 (1902).

[4] Beispiele bei Süß, a. a. O.

[5] Vgl. Wegscheider, Ber. der Deutschen chem. Ges., *26*, 1541 (1903); Monatshefte für Chemie, *26*, 1045, 1233 (1905).

$CO—CO_2CH_3$ in Orthostellung mindestens etwa zehnmal so negativierend wirken müßte als die COOH- oder $COOCH_3$-Gruppe. Das ist aber äußerst unwahrscheinlich.

Die Frage, welches Carboxyl der Phtalonsäure den bei der Veresterung mit Chlorwasserstoff und Alkoholen auftretenden Reaktionshemmungen (sogenannten sterischen Hinderungen) mehr unterworfen ist, läßt sich unter Benutzung der Messungen von Kailan[1] an der Phenylglyoxylsäure beantworten. Diese Messungen haben ergeben, daß der Ersatz von CH_2 durch CO in α-Stellung die Veresterungsgeschwindigkeit ganz wesentlich (auf ungefähr ein Siebentel) herabdrückt,[2] daß aber Phenylglyoxylsäure immerhin noch zehnmal so rasch verestert wird als Benzoesäure. Mit Rücksicht auf die Versuche von V. Meyer und Sudborough[3] darf ferner angenommen werden, daß die Veresterungsgeschwindigkeit der aliphatischen Carboxyle der Phtalonsäure durch die *o*-ständige Carboxylgruppe viel weniger beeinflußt wird als die Veresterungsgeschwindigkeit des aromatischen Carboxyls durch die *o*-ständige $CO—CO_2H$-Gruppe. Es müssen sich daher die beiden Carboxyle der Phtalonsäure hinsichtlich der Veresterungsgeschwindigkeit noch stärker unterscheiden als Phenylglyoxylsäure und Benzoesäure, und zwar muß die Veresterung des aliphatischen Carboxyls der Phtalonsäure durch die Konfiguration der Molekel viel weniger behindert sein als die des aromatischen Carboxyls.

In der Phtalonsäure ist somit (abweichend von den meisten untersuchten aromatischen Säulen) das stärker saure (aliphatische) Carboxyl zugleich das sterisch weniger behinderte (wie dies auch bei der Kampfersäure der Fall ist).[4] Demgemäß soll nach meinen Regeln sowohl bei der Einwirkung von Alkoholen (mit oder ohne Mineralsäuren) auf die freie Säure als auch bei der Einwirkung von Jodalkylen auf saure Salze und bei der Veresterung mit Diazomethan[5] überwiegend die am alipha-

---

[1] Monatshefte für Chemie, *28*, 1203, 1208 (1907).

[2] Vgl. die Messungen von H. Goldschmidt und Sunde an der Phenylessigsäure (Ber. der Deutschen chem. Ges., *39*, 713 [1906]).

[3] Ber. der Deutschen chem. Ges., *27*, 1587 (1894).

[4] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *23*, 360 (1902).

[5] Vgl. die ungefähr gleichzeitig an dieser Stelle erscheinende Mitteilung über Veresterungen mit Diazomethan von Wegscheider und Gehringer.

tischen Carboxyl veresterte Estersäure gebildet werden; nur die Halbverseifung des Neutralesters soll die isomere Estersäure geben. Der beobachtete Reaktionsverlauf fügt sich den Regeln nur bei der Halbverseifung nicht; daß bei dieser Reaktion eine Abänderung der Regel vorgenommen werden muß, hat sich auch schon aus früheren Beobachtungen ergeben.[1] Im übrigen bildet das Verhalten der Phtalonsäure eine völlige Bestätigung der erwähnten Regeln.

---

[1] Vgl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *18*, 634 (1897); *21*, 653, 810 (1900); *23*, 390, 395 (1902); *27*, 778 (1906); *28*, 819 (1907).

Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.

XX. Abhandlung:

Notiz über die 3-Nitrophtalmethylestersäuren

von

Rud. Wegscheider,

k. M. k. Akad.

Aus dem I. chemischen Laboratorium an der k. k. Universität in Wien.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Mai 1908.)

Die Angaben über die Eigenschaften der 3-Nitrophtal-*a*-(2)-methylestersäure zeigen keine befriedigende Übereinstimmung. Die Estersäure gibt nach Lipschitz[1] ihr Krystallwasser im Vakuum nur sehr langsam ab. Für die bei 100° getrocknete Substanz fand er den Schmelzpunkt 144 bis 145°. Mc. Kenzie[2] fand den Schmelzpunkt der bei 100° getrockneten Substanz zu 152 bis 153°. Ich[3] habe vermutet, daß diese Verschiedenheit der Schmelzpunktsangaben auf Polymorphie beruht. Dieser Vermutung hat sich Kahn[4] angeschlossen, der nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Wasser den Schmelzpunkt 147 bis 148°, aus lauwarmem Wasser 153° fand. Die Schmelzpunktsangabe von Lipschitz hält er für zu niedrig, da das Trocknen bei 100° bereits teilweise Zersetzung bewirke.

[1] Monatshefte für Chemie, *21*, 793 (1900).

[2] Trans. Chem. Soc., *79*, 1141 (1901).

[3] Monatshefte für Chemie, *23*, 321 (1902).

[4] Ber. der Deutschen chem. Ges., *35*, 3871 (1902).

Diese letztere Vermutung ist unzutreffend, wie aus folgendem Versuch hervorgeht. Verwendet wurde die von Lipschitz hergestellte Probe, welche zur Leitfähigkeitsmessung[1] gedient hatte. Sie wurde anhaltend auf 100° erhitzt und von Zeit zu Zeit der Schmelzpunkt bestimmt. Es wurde gefunden:

nach Stunden	15	68	128	280	363
Schmelzpunkt	150—151½	148—149½	147¼—148½	150—152	149—151

Würde in der Zeit, die zum Entwässern bei 100° erforderlich ist, eine erhebliche Zersetzung eintreten und diese den Schmelzpunkt beeinflussen, so müßte innerhalb 363 Stunden eine so weitgehende Zersetzung eintreten, daß der Schmelzpunkt bedeutende Veränderungen erleiden müßte.

Wohl aber rühren die Unterschiede der Schmelzpunktangaben zum Teil von der Schnelligkeit des Anheizens her, wobei aber nach dem vorhergehenden nur die Temperaturen über 100° von Einfluß sein können. An einer von Herrn E. Bondi hergestellten Probe wurden nach mehrjährigem Liegen folgende Beobachtungen gemacht. Das Präparat war 1½ Stunden bei 100° getrocknet worden. Als von 130° angefangen so langsam erhitzt wurde, daß das Thermometer durchschnittlich in 2½ Minuten um einen Grad stieg, wurde gefunden: 1. in einem kurzen, engen, beiderseitig zugeschmolzenen Röhrchen Erweichen bei 146½°, Schmelzen bei 149 bis 152° (korr.); 2. in einem einseitig offenen Röhrchen 149½ bis 152° (korr.). Im geschlossenen Rohr findet man also den Schmelzpunkt um eine Kleinigkeit niedriger als im offenen.[2] Dieselbe Probe gab aber den Schmelzpunkt 153 bis 154° (korr.), als sie in ein vorgewärmtes Bad eingesenkt wurde (Temperatur nach dem Eintauchen 138°) und dann bis 151° ziemlich rasch, von da ab langsam erwärmt wurde.

Diese Unterschiede reichen aber nicht aus, um die Unterschiede der Schmelzpunktangaben völlig aufzuklären. Es bleibt daher Polymorphie nach wie vor wahrscheinlich. Dem-

---

[1] Monatshefte für Chemie, *23*, 321 (1902).

[2] Diese Beobachtung wurde auch an anderen Proben der Estersäure gemacht.

entsprechend hat auch Gehringer an einem frisch dargestellten Präparat den Schmelzpunkt 144° wiedergefunden.[1]

Ich habe daher versucht, unter dem Lehmann'schen Krystallisationsmikroskop die beiden Formen zu beobachten. Die wässerige Lösung gibt bei raschem Abkühlen entweder direkt oder nach vorhergegangener milchiger Trübung strauchartig angeordnete Trichiten, welche sich dann in wohlausgebildete Platten verwandeln; bei langsamem Abkühlen entstehen direkt die Platten. Letztere zeigten zwar verschiedene Umrisse, aber man konnte an ihnen immer innerhalb der Versuchsfehler identische Kantenwinkel auffinden; auch zeigten sie keinerlei nachfolgende Umwandlung. Aus dem Schmelzfluß erhielt ich meist fächerförmig angeordnete Nadeln. Bei raschem Abkühlen tritt glasiges Erstarren ein; durch gelindes Erwärmen kann dann Krystallisation bewirkt werden. Da die wohlkrystallisierte Substanz von Lipschitz nicht dem Trichitenstadium entspricht, tragen diese Beobachtungen zur Aufklärung der Schmelzpunktdifferenzen nichts bei. Wahrscheinlich hat die Infektion des Laboratoriums mit der stabilen Form das Auftreten der labilen verhindert.

Auch bei der 3-Nitrophtal-*b*-(1)-methylestersäure, bei der Kahn[2] ebenfalls Dimorphie vermutet, habe ich solche bei der Krystallisation aus Wasser unter dem Mikroskop nicht beobachten können. Es entstanden immer Rhomben mit gleichen Kantenwinkeln, zum Teil mit Abschrägung der spitzen Winkel. Der Schmelzfluß bot nichts charakteristisches.

Mit Rücksicht auf die Angaben von Mc. Kenzie[3] habe ich unter dem Krystallisationsmikroskop auch auf das Auftreten von Mischkrystallen zwischen der *a*- und *b*-Estersäure geprüft, aber keine auffinden können. Als die Schmelzen der beiden Estersäuren in Berührung gebracht wurden, trat kein Hineinwachsen der Krystalle der einen Estersäure in die andere ein; vielmehr blieben die beiden Krystallarten durch einen

---

[1] Vergl. die ungefähr gleichzeitig an dieser Stelle erscheinende Mitteilung von Wegscheider und Gehringer: »Veresterung unsymmetrischer zweibasischer Säuren mit Diazomethan«.

[2] Ber. der Deutschen chem. Ges., *35*, 3872 (1902).

[3] Trans. chem. Soc., *79*, 1140 (1901).

schmalen Raum getrennt. Aus Wasser krystallisierten beide Estersäuren nebeneinander.[1] Eine beschränkte Mischbarkeit ist hierdurch allerdings nicht ausgeschlossen.

Schließlich seien Messungen der Krystallformen der beiden 3-Nitrophtalmethylestersäuren mitgeteilt, die Herr Hofrat V. v. Lang an von Herrn Erich Bondi dargestellten Präparaten auszuführen die Güte hatte.

Die *a*-Estersäure war aus 3-Nitrophtalsäureanhydrid dargestellt und schmolz bei 149 bis 151°. Die meßbaren Krystalle wurden aus methylalkoholischer Lösung erhalten und enthielten ein Mol Wasser.

0·2176 *g* lufttrockene Substanz verloren bei zwölfstündigem Stehen im Vakuum über H_2SO_4 0·0152 *g* oder 6·99%. Berechnet für $C_9H_7O_6N.H_2O$ 7·41%.

Die *b*-Estersäure war aus der Säure durch Veresterung mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff dargestellt und ebenfalls aus Methylalkohol krystallisiert. Die Krystalle waren wasserfrei.

Über die Krystallform teilt Herr Hofrat v. Lang folgendes mit:

3-Nitrophtal-*a*-methylestersäure.

Krystallsystem monoklinisch.

$$a : b : c = 0{\cdot}5883 : 1 : 0{\cdot}6731$$
$$ac = 111°16'$$

Formen: 100, 010, 110, 101, 111.

	Ger.	Beob.
100.110	= 28°44′	*28°44′
110.1$\bar{1}$0	57 28	57 54
110.010	61 16	61 16
010.101	57 54	57 38
101.001	32 6	33 —
001.111	41 10	41 —
001.110	71 27	*71 27
010.111	70 30	*70 30

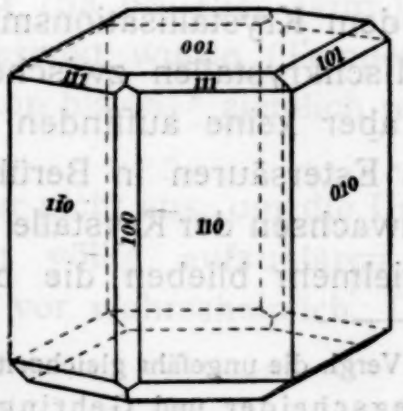


Fig. 1.

[1] Vergl. Lehmann, Krystallanalyse, Leipzig 1891, p. 13, 51.

Die Krystalle sind kurze Prismen, gebildet durch die Fläche 110 und beiderseits durch die Endfläche 001 geschlossen. Die anderen Flächen treten untergeordnet, zum Teil sehr schmal auf. Die Krystalle sind verhältnismäßig groß (bis 5 *mm*), spiegeln aber schlecht.

3-Nitrophtal-*b*-methylestersäure.

Krystallsystem monoklinisch.

$$a : b : c = 0{\cdot}2678 : 1 : 0{\cdot}2260$$
$$ac = 95°47'$$

Formen: 100, 010, 110, 101, $\bar{1}01$, $\bar{1}21$.

	Ger.	Beob.
110.010	75° 6′	*75° 6′
110.$\bar{1}$10	29 48	
100.101	46 29	46 10
101.$\bar{1}$01	80 17	81 —
$\bar{1}$01.$\bar{1}$00	53 14	52½
010.$\bar{1}$21	70 20	
$\bar{1}$21.$\bar{1}\bar{2}$1	39 20	
101.110	48 17	*48 17
$\bar{1}\bar{2}$1.101	80 52	81 —
$\bar{1}\bar{1}$0.$\bar{1}\bar{2}$1	50 51	
110.10$\bar{1}$	54 40	*54 40

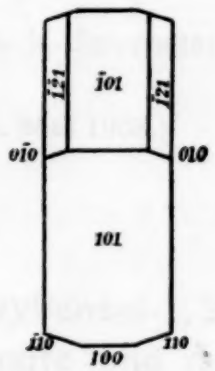
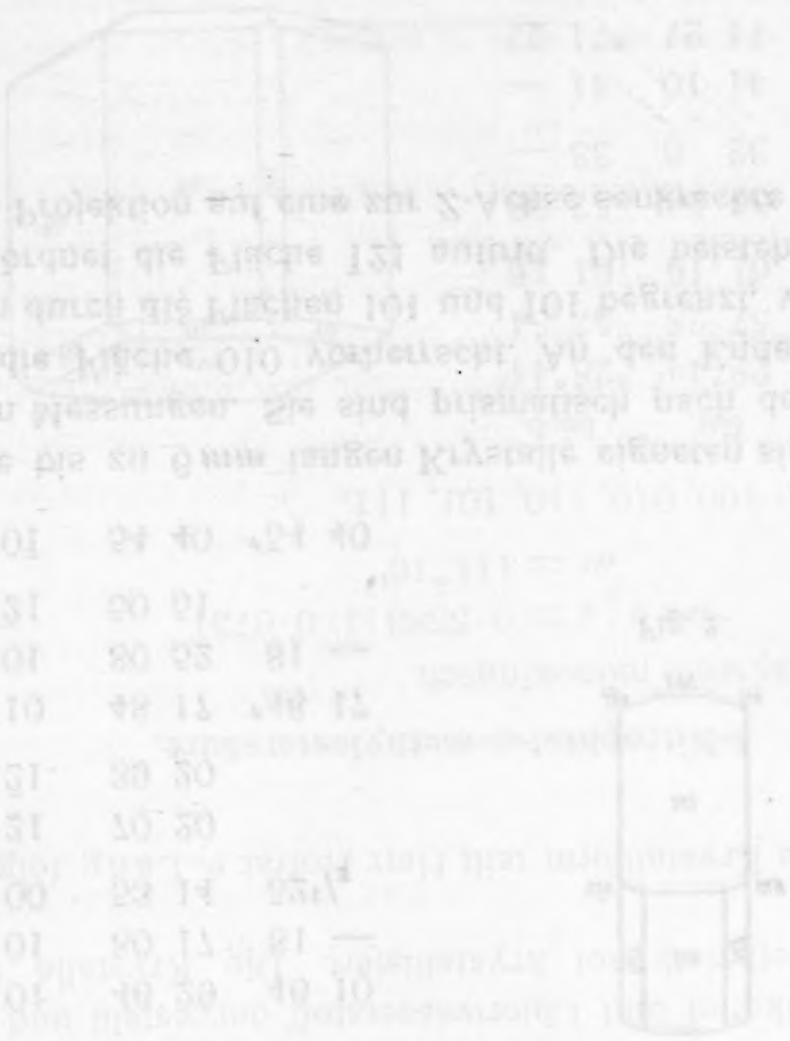


Fig. 2.

Die bis zu 6 *mm* langen Krystalle eigneten sich nicht zu genauen Messungen. Sie sind prismatisch nach der *Z*-Achse, wobei die Fläche 010 vorherrscht. An den Enden sind die Prismen durch die Flächen 101 und $\bar{1}$01 begrenzt, wobei noch untergeordnet die Fläche $\bar{1}$21 auftritt. Die beistehende Figur gibt die Projektion auf eine zur *Z*-Achse senkrechte Fläche.



Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.

XXI. Abhandlung:

Über Nitrohemipinsäure

von

Rud. Wegscheider, k. M. k. Akad., und **Peter v. Rušnov.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Mai 1908.)

Einleitung.[1]

In der Hemipinsäure (3, 4-Dimethoxybenzol-1, 2-dicarbonsäure) ist das Carboxyl 2 das stärker saure und das sterisch mehr behinderte. Durch Nitrierung erhält man daraus eine Nitrohemipinsäure, die die Nitrogruppe in der Stellung 6 enthält. Durch die Nitrierung wird das Verhältnis der beiden Carboxyle gerade umgekehrt. In der Nitrohemipinsäure ist nämlich das in der Stellung 1 befindliche Carboxyl wegen des sehr stark negativierenden Einflusses der *o*-ständigen Nitrogruppe das stärker saure.[2]

Auch hinsichtlich der sterischen Hinderung werden durch die Nitrierung die Eigenschaften der beiden Carboxyle wahrscheinlich vertauscht. In der Hemipinsäure ist das Carboxyl 2 das sterisch behindertere, weil nur dieses zwischen zwei Orthosubstituenten steht. In der Nitrohemipinsäure dagegen

---

[1] Von R. Wegscheider.

[2] Vgl. die von mir zusammengestellte Faktorentabelle, Monatshefte für Chemie, *23*, 290 (1902).

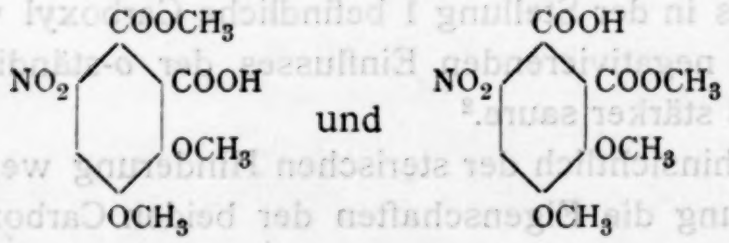
muß das Carboxyl 1 der sterischen Hinderung mehr unterworfen sein. In ihr ist der eine Orthosubstituent für jedes Carboxyl die andere Carboxylgruppe. Der andere Orthosubstituent ist für das Carboxyl 2 die Methoxylgruppe, für das Carboxyl 1 die Nitrogruppe. Bekanntlich verzögert die Nitrogruppe die Einwirkung der Alkohole auf Carboxylgruppen viel mehr als die Hydroxylgruppe. Man darf wohl annehmen, daß sich Methoxylgruppen den Hydroxylgruppen ähnlich verhalten[1] und daß demgemäß die Nitrogruppe auch erheblich stärker verzögernd wirke als die Methoxylgruppe.

Hierdurch wird es wahrscheinlich, daß die Veresterung der Hemipinsäure und der Nitrohemipinsäure verschieden verlaufen wird, und zwar in dem Sinne, daß man Estersäuren mit verschiedener Stellung des Alkyls erhält, wenn man Hemipinsäure und Nitrohemipinsäure nach der gleichen Methode in Estersäuren überführt.

Diese Vermutung hat sich in der Tat im großen ganzen erfüllt, wenn die Voraussetzung gemacht werden darf, daß die hierbei erhaltenen Estersäuren wirkliche Estersäuren von Dicarbonsäuren sind.

Durch Veresterung der Nitrohemipinsäure wurden zwei Methylestersäuren mit den Schmelzpunkten 147 bis 149° und 115 bis 117° erhalten. Von den zwei für wirkliche Estersäuren möglichen Formeln

I. II.



kommt der bei 147 bis 149° schmelzenden die Formel I zu, weil sie auch durch Nitrierung der Hemipin-*b*-methylestersäure erhalten werden kann. Mit Rücksicht darauf, daß das Carboxyl 1 der Nitrohemipinsäure das stärkere ist, nenne ich

[1] Vgl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 138 (1895).

daher diese Estersäure Nitrohemipin-*a*-methylestersäure.[1] Für die bei 115 bis 117° schmelzende Estersäure bleibt dann die Formel II und der Name Nitrohemipin-*b*-methylestersäure übrig.

Hiernach erhalten die Estersäuren der Hemipin- und Nitrohemipinsäure von analoger Stellung verschiedene Bezeichnungen. Diese Benennung bietet aber den Vorteil, daß sie die Analogien bei der Veresterung der beiden Säuren zum Ausdrucke bringt. Denn bei dieser Benennung geben tatsächlich Hemipin- und Nitrohemipinsäure unter gleichen Umständen gleich benannte Estersäuren mit verschiedener Stellung des Alkyls.

Beide Säuren liefern überwiegend *a*-Estersäuren bei der Einwirkung von Methylalkohol auf die Anhydride und wahrscheinlich auch von Jodmethyl auf die sauren Kalisalze, *b*-Estersäuren bei der Veresterung der freien Säuren mit Methylalkohol und Mineralsäuren. Bei der Veresterung der Nitrohemipinsäure mit Chlorwasserstoff bildet sich der Neutralester nicht allzu schwierig, eine Erscheinung, die anderen derartigen Abweichungen von der V. Meyer'schen Regel anzureihen ist.

Bei der Halbverseifung der Neutralester besteht dagegen ein merklicher Unterschied; denn die Hemipinsäure liefert ganz überwiegend *a*-Estersäure, die Nitrohemipinsäure beide Estersäuren in ungefähr gleicher Menge. Das hängt wohl damit zusammen, daß die Carboxyle der Nitrohemipinsäure, die beide diorthosubstituiert sind, sich hinsichtlich der sterischen Hinderung viel weniger unterscheiden als die der Hemipinsäure.

Ebenso besteht ein Unterschied darin, daß Hemipinsäure mit Methylalkohol ohne Mineralsäuren bei 100° (wohl infolge Anhydridbildung) hauptsächlich *a*-Estersäure liefert,[2] während die Nitrohemipinsäure beim Kochen im offenen Gefäß (wodurch Hemipinsäure nicht angegriffen wird) beide Estersäuren (und zwar mehr *b*- als *a*-Estersäure) gibt. Das (und ebenso die größere Reaktionsfähigkeit der Nitrohemipinsäure bei dieser

[1] Siehe Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 141 (1895); Ber. der Deutschen chem. Ges., *35*, 4330 (1902).

[2] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *18*, 652 (1897).

Reaktion) hängt wohl damit zusammen, daß die Nitrosäure eine viel stärkere Säure ist[1] und daher stärker autokatalytisch wirkt, was zur Bildung der *b*-Estersäure führen muß; der Umstand, daß die Reaktion mit Nitrohemipinsäure bei niedrigerer Temperatur ausgeführt werden konnte, ist ferner der intermediären Anhydridbildung und damit der Bildung der *a*-Estersäure abträglich.

Die vorstehenden Darlegungen beruhen auf der Annahme, daß beide erwähnten Nitrohemipinestersäuren echte Estersäuren sind. Die Richtigkeit dieser Annahme ist aber nicht unzweifelhaft. Die Nitrierung der Hemipin-*a*(-2)-estersäure hat nämlich nicht Nitrohemipin-*b*(-2)-estersäure gegeben, wie zu erwarten war, sondern einen von beiden aus der Nitrohemipinsäure gewonnenen Estersäuren verschiedenen Körper (Schmelzpunkt 142°), der ebenfalls die Formel einer Nitrohemipinestersäure hat.

Die daraus dargestellte Säure ließ keinen sicheren Unterschied von der gewöhnlichen Nitrohemipinsäure erkennen; vielmehr haben seither von Herrn H. Strauch ausgeführte Versuche, welche in einer folgenden Mitteilung beschrieben werden, ihre Identität mit der gewöhnlichen Nitrohemipinsäure bestätigt. Zur 6-Nitrohemipinsäure gehören also drei Körper von der Zusammensetzung der Nitrohemipinmethylestersäuren. Vermutlich hat mindestens einer dieser Körper die Formel einer ψ-Estersäure

$$C_6H(NO_2)(OCH_3)_2\begin{cases} C(OH)(OCH_3) \\ \rangle O \\ CO \end{cases}$$

Die Untersuchung dieser merkwürdigen Isomerie wird fortgesetzt. Erst nach Klarlegung dieser Verhältnisse wird ein abschließendes Urteil über die Veresterung der Nitrohemipinsäure möglich sein.

Die Versuche sind mit Ausnahme eines von Herrn L. v. Kuśy ausgeführten, bei dem dies ersichtlich gemacht ist, sämtlich von Herrn P. v. Rušnov durchgeführt worden.

---

[1] Siehe Süß, Monatshefte für Chemie, *26*, 1333 (1905).

Versuche.

Nitrohemipinsäure wurde zuerst von Prinz[1] als Nebenprodukt der Nitrierung der Opiansäure erhalten. Er fand den Schmelzpunkt 155°. Liebermann[2] hat sie durch Oxydation der Nitroopiansäure mit Salpetersäure dargestellt und gibt den Schmelzpunkt 166° an. Salomon[3] hat sie aus ψ-Mekonin mittels Salpetersäure erhalten. Sein Produkt schmolz bei 159 bis 160° unter Zersetzung. Sie ist die 6-Nitro-3, 4-methoxybenzol-1, 2-dicarbonsäure, denn sie wurde durch Oxydation der Nitroopiansäure erhalten, die nach Liebermann[4] die Nitrogruppe in Orthostellung zur Aldehydgruppe enthält. Es durfte vermutet werden, daß durch die beiden bekannten Bildungsweisen der Nitrohemipinsäure nicht die zweckmäßigsten Darstellungsmethoden gegeben sind und daß es sich empfehlen werde, von der glatten Oxydierbarkeit der Aldehydgruppe in der Opiansäure durch Kaliumpermanganat Gebrauch zu machen. Man konnte entweder Opiansäure nitrieren und die erhaltene Nitroopiansäure mit Kaliumpermanganat oxydieren oder Opiansäure oxydieren und die erhaltene Hemipinsäure nitrieren. Beide Wege führten zum Ziele; der zweite ist indessen zweckmäßiger und wurde zur Darstellung der im folgenden verwendeten Säure benützt. Der Schmelzpunkt der Nitrohemipinsäure lag bei 155° unter lebhafter Zersetzung, entsprechend der Angabe von Prinz. Die höhere Angabe von Liebermann kann vielleicht darauf beruhen, daß der Schmelzpunkt wegen der beim Anheizen eintretenden Zersetzung von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängt.[5]

1. Oxydation der Nitroopiansäure.

10 *g* Nitroopiansäure wurden in 9 *g* in 300 cm^3 Wasser aufgelöster krystallisierter Soda gelöst, diese Lösung zum Sieden erhitzt und mit einer ebenfalls heißen Lösung von 5 *g*

---

[1] J. pr. Chem., N. F., *24*, 359 (1881).
[2] Ber. der Deutschen chem. Ges., *19*, 2285 (1886).
[3] Ber. der Deutschen chem. Ges., *20*, 888 (1887).
[4] Ber. der Deutschen chem. Ges., *19*, 352 (1886).
[5] Vgl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 78 (1895).

Kaliumpermanganat in 250 cm^3 Wasser bis zur schwachen Rotfärbung versetzt, mit wenig Äthylalkohol entfärbt und heiß filtriert. Das hellgrüne Filtrat wurde auf ein Fünftel seines Volumens eingeengt, wobei starke Bräunung eintrat, und hierauf mit Salzsäure gefällt. Das ausgefallene Produkt schmolz bei 150 bis 152°; es wurde zur Entfärbung mit Tierkohle gekocht und gab nun einen Schmelzpunkt bei 151 bis 153° unter lebhafter Wasserabspaltung (6 g). Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser stieg der Schmelzpunkt auf 155 bis 156°.

Aus dem Filtrat waren nur mehr dunkelbraune Schmieren zu erhalten.

2. Nitrierung der Hemipinsäure.

10 g Hemipinsäure wurden in 20 g Eisessig in der Hitze gelöst und zu der auf 90 bis 100° erhitzten Lösung 10 g rauchende Salpetersäure tropfenweise zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde hierauf so lange eingeengt, bis sich eine schwache Krystallisation zeigte. Nach dem Auskühlen erstarrte die ganze Masse zu einem dicken Brei, der abgesaugt wurde. Das Filtrat wurde abermals so lange eingeengt, bis die noch gelöste Substanz auskrystallisierte. Das gewonnene Produkt schmolz unter lebhafter Zersetzung bei 125 bis 130°.

Dieses Produkt wurde durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Wasser in 8 g Nitrohemipinsäure vom Schmelzpunkt 151 bis 152°, 1 g einer in Wasser schwer löslichen, in glänzenden, wie Naphtalin aussehenden Blättchen krystallisierenden Säure vom Schmelzpunkt 189 bis 190°[1] und 1 g einer Substanz, die von 200° an sich bräunte und schließlich ganz verkohlte, ohne jedoch zu schmelzen, getrennt. Letztere Substanzen wurden nicht weiter untersucht. Die Ausbeute an reiner Nitrohemipinsäure war bei der direkten Nitrierung der Hemipinsäure eine 80prozentige, während bei der Oxydation

---

[1] Zur völligen Reinigung der Nitrohemipinsäure von dieser Substanz ist, wie Herr H. Strauch im hiesigen Laboratorium gefunden hat, Umkrystallisieren aus Äther zweckmäßig, worin die Säure vom Schmelzpunkt 189° leichter löslich ist.

der Nitroopiansäure mit Permanganat bloß 60% Nitrohemipinsäure erhalten wurden, die mit stark färbenden Substanzen verunreinigt war. Liebermann hat bei der Oxydation mit Salpetersäure eine bessere Ausbeute erzielt. Bei der Nitrierung der Hemipinsäure muß man nur darauf achten, daß das Reaktionsgemisch sich beim Zusetzen der rauchenden Salpetersäure nicht so erhitzt, daß Aufschäumen eintritt, da in diesem Falle die Ausbeute an Nitrohemipinsäure vermindert und die an der Substanz vom Schmelzpunkt 189 bis 190° (vielleicht einer Nitroveratrumsäure) erhöht wird. Die durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser erhaltene reine Nitrohemipinsäure krystallisierte in feinen, seidenglänzenden, gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 154 bis 155°, bei welcher Temperatur lebhafte Wasserabspaltung eintrat.

3. Identität der Nitrohemipinsäuren aus Nitroopiansäure und aus Hemipinsäure.

Von **Leo Ritter Kusý v. Dúbrav.**

Es wurde Nitrohemipinsäure durch Oxydation von Nitroopiansäure und durch Nitrieren der Hemipinsäure nach vorstehenden Angaben dargestellt und zu gleichen Teilen gemengt. Der Schmelzpunkt dieses Gemisches zeigte keine Erniedrigung.

Nun wurden die nach beiden Arten dargestellten Nitrohemipinsäuren gesondert mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff verestert. In beiden Fällen wurden die im folgenden beschriebenen Substanzen (Neutralester vom Schmelzpunkt 75 bis 76° und Nitrohemipin-*b*-estersäure vom Schmelzpunkt 115 bis 117°) erhalten. Sowohl von den Neutralestern als von den Estersäuren wurden Mischschmelzpunkte gemacht; sie zeigten keine Erniedrigung. Somit kann die Identität als nachgewiesen betrachtet werden.

4. Veresterung der Nitrohemipinsäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff.

1. 5 *g* Nitrohemipinsäure wurden mit 50 *g* Methylalkohol übergossen, zum Sieden erhitzt, bis zur Sättigung der heißen Lösung Chlorwasserstoff (3 Stunden) eingeleitet und

das Einleiten während des Auskühlens bis zur Sättigung der kalten Lösung (2 Stunden) fortgesetzt. Die Lösung wurde nun stark mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Das Ausätherungsprodukt, ein nur schwierig krystallisierbares Öl, wurde mit wenig Wasser aufgenommen und tropfenweise bis zur alkalischen Reaktion Ammoniak zugesetzt. Das ungelöste Produkt schmolz scharf bei 75 bis 76° und war der neutrale Methylester der Nitrohemipinsäure; das durch Ausäthern des mit Salzsäure angesäuerten Filtrates gewonnene Produkt schmolz bei 110 bis 115°. Dreimal aus Benzol umkrystallisiert, erreichte es den Schmelzpunkt 115 bis 117°. Der Körper erwies sich als eine Estersäure, welche Nitrohemipin-*b*-methylestersäure genannt werden soll.

Ausbeute: Neutralester 0·6 *g*, *b*-Nitrohemipinestersäure (Schmelzpunkt 115 bis 117°) 4 *g*, Mischfraktionen 0·4 *g*. Die isomere Nitrohemipinmethylestersäure konnte nicht nachgewiesen werden.

2. In eine Lösung von 6 *g* Nitrohemipinsäure in 50 *g* Methylalkohol wurde in der Siedehitze 8 Stunden Salzsäuregas eingeleitet, hierauf mit Wasser stark verdünnt und weiter wie bei 1. aufgearbeitet.

Ausbeute: Nitrohemipinsäureneutralester 2 *g*, *b*-Nitrohemipinmethylestersäure (Schmelzpunkt 115 bis 117°) 3·6 *g*, Mischfraktionen 0·4 *g*.

Durch wiederholtes Lösen des Neutralesters in Alkohol und Ausfällen durch Verdünnen mit Wasser und schließlich durch Kochen mit Tierkohle wurde er in rein weißen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 77 bis 78° gewonnen.

Drei von diesem Produkt gemachte Methoxylbestimmungen ergaben folgendes:

1. 0·2278 *g* im Vakuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz ergaben 0·6929 *g* Jodsilber.
2. 0·2615 *g* verwendeter Substanz gaben 0·8000 *g* Jodsilber.
3 0·2032 *g* verwendeter Substanz gaben 0·6173 *g* Jodsilber.

OCH_3 gefunden 1. 40·21, 2. 40·43, 3. 40·15%. Berechnet für $C_{12}H_{13}O_8N = C_8HO_4N(OCH_3)_4$ 41·47%.

Die Methoxylbestimmungen gaben wohl infolge des Stickstoffgehaltes der Substanz immer etwas zu niedrige Werte.

Eine Methoxylbestimmung der *b*-Nitrohemipinmethylestersäure ergab folgendes Resultat:

0·3680 *g* im Vakuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0·8920 *g* Jodsilber.

OCH_3 gefunden 32·03%, berechnet für $C_{11}H_{11}O_8N = C_8H_2O_5N(OCH_3)_3$ 32·63%.

Die Estersäure gibt keine Eisenreaktion. Sie ist in Benzol ziemlich leicht löslich.

5. Veresterung mit Methylalkohol.

3 *g* Nitrohemipinsäure wurden mit 30 *g* Methylalkohol 10 Stunden gekocht, der Alkohol hierauf abgedampft, der Rückstand mit Benzol gekocht. Das Ungelöste (1·05 *g*, Schmelzpunkt 154 bis 155° unter lebhafter Zersetzung) erwies sich als unveränderte Nitrohemipinsäure. Die Benzollösung wurde mit Petroläther gefällt; die Substanz fiel ölig aus. Dieses Öl wurde nach langwierigem Umkrystallisieren aus Benzol in 0·38 *g* freie Nitrohemipinsäure, 0·75 *g* *b*-Estersäure (Schmelzpunkt 115 bis 117°), 0·42 *g* einer isomeren Estersäure vom Schmelzpunkt 147 bis 149°, die Nitrohemipin-*a*-methylestersäure genannt werden soll, und 0·3 *g* Mischfraktionen getrennt. Im ganzen wurden 1·43 *g* freie Nitrohemipinsäure zurückgewonnen.

Die *a*-Estersäure war identisch mit der später zu erwähnenden, aus dem Anhydrid erhaltenen Estersäure.

6. Veresterung mit einem Gemisch gleicher Volumina Methylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure.

5 *g* Nitrohemipinsäure wurden in ein Gemisch von 70 cm^3 Methylalkohol und dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure eingetragen und, nachdem sich in der Kälte nur wenig löste, auf dem Wasserbad auf zirka 40 bis 50° erwärmt. Es löste sich nun die ganze Säuremenge auf. Die Lösung wurde 24 Stunden stehen gelassen und dann mit Wasser stark verdünnt. Nach dem Erkalten erfolgte eine reichliche krystallinische Abscheidung (Schmelzpunkt 70 bis 78°, 3·2 *g*). Das Filtrat wurde ausgeäthert und das gewonnene

Produkt gemeinsam mit dem vorher auskrystallisierten unreinen Neutralester mit stark verdünntem Ammoniak behandelt. Das Ungelöste (3·5 *g*, Schmelzpunkt 66 bis 70°) wurde zweimal in Alkohol gelöst und mit Wasser wieder ausgefällt und erreichte nun den Schmelzpunkt 77 bis 78°.

Das ammoniakalische Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Das gewonnene Produkt (1·3 *g*) hatte den Schmelzpunkt 110 bis 115° und erreichte durch Umkrystallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt 114 bis 117°.

Ausbeute: 3·5 *g* Nitrohemipinsäureneutralester, 1·3 *g* *b*-Nitrohemipinmethylestersäure.

7. Einwirkung von Methylalkohol auf das Nitrohemipinsäureanhydrid.

4·5 *g* Nitrohemipinsäureanhydrid[1] vom Schmelzpunkt 143 bis 145° wurden mit 50 *g* Methylalkohol 4 Stunden gekocht. Der durch Abdestillieren des überschüssigen Alkohols gewonnene Rückstand zeigte einen sehr unscharfen Schmelzpunkt zwischen 100 und 120°.

Durch Umkrystallisieren aus Benzol wurden 0·4 *g* einer Substanz vom Schmelzpunkt 114 bis 116° erhalten, welche beim Mischen mit ungefähr der gleichen Menge Nitrohemipin-*b*-methylestersäure ihren Schmelzpunkt nicht änderte und daher als mit dieser Estersäure identisch betrachtet werden kann. Daneben wurden Fraktionen vom Schmelzpunkt 143 bis 145° erhalten, die teils vor, teils nach der *b*-Estersäure auskrystallisierten. Da immerhin mindestens die in Benzol leichter lösliche Fraktion unverändertes Nitrohemipinsäureanhydrid enthalten konnte, wurden alle Fraktionen vom Schmelzpunkt 143 bis 145° vereinigt und mit dem zehnfachen Gewicht Methylalkohol abermals 20 Stunden gekocht. Der überschüssige Alkohol wurde auf dem Wasserbad abgedampft, hierauf noch im Vakuum getrocknet und das so erhaltene krystallinische Produkt aus Benzol umkrystallisiert. Nach wiederholtem Lösen in heißem Benzol und fraktioniertem Fällen mit Petroläther wurde dieses Produkt in zwei Gruppen

[1] Siehe Grüne, Ber. der Deutschen chem. Ges., *19*, 2304 (1886).

von Fraktionen geteilt. Die eine Gruppe enthielt Fraktionen mit Schmelzpunkten zwischen 110 und 117°, zusammen 1 *g*. Diese Fraktionen wurden nun vereinigt und wieder aus Benzol umkrystallisiert. Nun hatte das Produkt den Schmelzpunkt bei 114 bis 116° und erwies sich als Nitrohemipin-*b*-methylestersäure. Die andere Gruppe von Fraktionen hatte Schmelzpunkte zwischen 135 und 149° (zusammen 2·4 *g*). Diese Fraktionen wurden aus Benzol, in dem sie schwer löslich waren, vereint umkrystallisiert und gaben nun ein Produkt, das in derben, weißen Krystallen krystallisierte, bei 147 bis 149° schmolz, seinen Schmelzpunkt auch nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Benzol nicht änderte und sich in heißem Benzol ziemlich schwer löste. Der Körper gab keine Eisenreaktion. Eine Methoxylbestimmung zeigte, daß Nitrohemipin-*a*-methylestersäure vorlag.

0·1972 *g* im Vakuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0·4830 *g* Jodsilber.

OCH_3 gefunden 32·37%, berechnet für $C_{11}H_{11}O_8N = C_8H_2O_5N(OCH_3)_3$ 32·63%.

Eine außerdem noch erhaltene kleine Fraktion (0·2 *g*) hatte den Schmelzpunkt 153 bis 154° unter lebhafter Zersetzung und erwies sich als freie Nitrohemipinsäure.

Ausbeute: Nitrohemipin-*b*-methylestersäure (Schmelzpunkt 114 bis 116°) 1·4 *g*, Nitrohemipin-*a*-methylestersäure (Schmelzpunkt 147 bis 149°) 2·4 *g*, freie Nitrohemipinsäure 0·2 *g*, Mischfraktionen 0·5 *g*.

8. Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Kalisalz.

Das saure Kalisalz der Nitrohemipinsäure wurde dargestellt, indem 5 *g* Säure nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphtaleïn mit Kalilauge neutralisiert und dann nochmals 5 *g* Nitrohemipinsäure zugesetzt wurden. Nach dem Erwärmen bis zur völligen Lösung und starkem Einengen schied sich ein schwach gelbes, krystallinisches Produkt aus.

0·5070 *g* lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0·0130 *g*, bei 135° weitere 0·0320 *g*. Bei 170° trat eine offenbar von langsamer Zersetzung herrührende gleichmäßige Gewichtsabnahme (in je 5 Stunden 0·004 bis 0·005 *g*) ein.

0·4620 *g* bei 135° getrockneter Substanz gaben 0·1582 *g* K_2SO_4.

K gefunden 15·4%, berechnet für $C_{10}H_8O_8NK$ 12·7, für $C_{10}H_7O_8NK_2$ 22·5%.

Es lag also kein reines saures Kalisalz vor, sondern vermutlich ein Gemisch von saurem und neutralem Salz.

9 *g* dieses unreinen sauren Kalisalzes wurden mit 7 *g* Jodmethyl und wenig Alkohol zu einem dünnen Brei angerührt, dann 20 Stunden am Rückflußkühler gekocht, hierauf mit Wasser versetzt, bis sich der größte Teil der Substanz gelöst hatte, die gegen Kongopapier neutrale Lösung alkalisch gemacht, ausgeäthert, wobei keine nachweisbare Substanzmenge in den Äther ging, dann mit Salzsäure angesäuert und abermals ausgeäthert.

Der Ätherrückstand (8 *g*) wurde mit Benzol gekocht. Das Ungelöste (6·25 *g*) schmolz unter lebhafter Zersetzung bei 154 bis 155°. Die Benzollösung wurde mit Petroläther gefällt.

Das ausgefallene Öl gab nach vielen vergeblichen Versuchen, es zu einer Krystallisation zu bringen, durch Lösen in stark verdünntem Ammoniak und Ausfällen mit Salzsäure eine kleine Substanzmenge vom Schmelzpunkt 135 bis 140° (0·25 *g*). Dieses Produkt gab nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt 143 bis 145° und erwies sich durch einen Verreibungsschmelzpunkt als Nitrohemipin-*a*-methylestersäure. Die übrige Substanz fiel abermals als Öl aus und blieb trotz zahlreicher Umkrystallisationsversuche ölig. Dieses Öl wurde verseift und gab eine Säure von dunkelbrauner Farbe und unscharfem Schmelzpunkt (135 bis 155°). Sie kann in der Hauptsache Nitrohemipinsäure gewesen sein; wenigstens zeigte sie deren Eisenreaktion.

Ausbeute: 6·25 *g* Säure (Schmelzpunkt 154 bis 155°), 0·25 *g* Nitrohemipin-*a*-methylestersäure und 1·5 *g* Öl.

Ein zweiter Versuch, bei dem 7 *g* unreines Kalisalz der Nitrohemipinsäure mit 5 *g* Jodmethyl und 10 *g* Methylalkohol 40 Stunden am Rückflußkühler gekocht wurden, gab: 0·05 *g* Neutralester (Schmelzpunkt 75 bis 78°), 5·4 *g* freie Säure (Schmelzpunkt 153 bis 155°), 0·1 *g* *a*-Estersäure (Schmelzpunkt 143 bis 146°) und zirka 0·5 *g* Öl.

Da nur *a*-Estersäure isoliert werden konnte, ist es immerhin wahrscheinlich, daß sie in größerer Menge entsteht als die *b*-Estersäure. Sicher ist dies allerdings nicht, da die Menge der Gemische fünfmal größer ist als die isolierte *a*-Estersäure.

9. Halbverseifung des Neutralesters.

3·2 *g* Nitrohemipinsäureneutralester wurden mit einer methylalkoholischen Kalilauge, die 0·523 *g*, also etwas weniger als die berechnete Menge (0·6 *g*), reines KOH enthielt, 20 Stunden, d. h. bis die Lösung neutral war, am Rückflußkühler gekocht, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, vom Ungelösten (0·4 *g*, Schmelzpunkt 76 bis 77°) abfiltriert, etwas alkalisch gemacht und zur Entfernung von etwa noch gelöstem Neutralester ausgeäthert. Aus dem Äther war noch 0·1 *g* Neutralester vom Schmelzpunkt 75 bis 77° abzuscheiden.

Die ausgeätherte Lösung wurde nun mit Salzsäure angesäuert. Es fiel ein krystallinisches Produkt vom Schmelzpunkt 135 bis 145° aus (1·8 *g*). Dieses Produkt gab, aus Benzol umkrystallisiert, 1 *g* Nitrohemipinmethyl-*a*-estersäure mit dem Schmelzpunkt 147 bis 149° und 0·5 *g*. Nitrohemipin-*b*-methylestersäure mit dem Schmelzpunkt 114 bis 117° und 0·3 *g* Mischfraktionen. Durch Ausäthern des sauren Filtrates wurde ein Produkt vom Schmelzpunkt 100 bis 117° gewonnen (0·8 *g*). Dieses Produkt wurde durch Umkrystallisieren aus Benzol in 0·6 *g* Nitrohemipin-*b*-methylestersäure vom Schmelzpunkt 114 bis 116° und in 0·2 *g* Mischfraktionen getrennt.

Ausbeute: 0·5 *g* Neutralester (Schmelzpunkt 76 bis 77°), 1 *g* Nitrohemipin-*a*-methylestersäure (Schmelzpunkt 147 bis 149°), 1·1 *g* Nitrohemipin-*b*-methylestersäure (Schmelzpunkt 114 bis 117°), 0·5 *g* Mischfraktionen.

10. Nitrierung der *b*-Hemipinmethylestersäure.

Behufs Ermittlung der Konstitution der Nitrohemipinestersäuren wurde die Nitrierung der Hemipinestersäuren untersucht.

5 *g* Hemipin-*b*-methylestersäure wurden in 10 *g* Eisessig gelöst und in heißem Zustande (90 bis 100°) mit 5 *g* rauchender

Salpetersäure versetzt. Dabei wurde darauf geachtet, daß kein Aufschäumen des Reaktionsgemisches eintrat.

Nach dem Erkalten wurde stark mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde aus Benzol mehrmals umkrystallisiert. Es konnten $0 \cdot 5\,g$ eines bei 145 bis 150° schmelzenden Produktes isoliert werden, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol, in dem es schwer löslich ist, bei 147 bis 149° schmolz. Eine Methoxylbestimmung ergab folgendes Resultat:

$0 \cdot 1973\,g$ über Schwefelsäure im Vakuum getrockneter Substanz lieferten $0 \cdot 4850\,g$ Jodsilber.

OCH_3 gefunden 32·45, berechnet für $C_{11}H_{11}O_8N = C_8H_2O_5N(OCH_3)_3$ 32·63%.

Dieses Produkt gab, mit der gleichen Menge hochschmelzender Nitrohemipinmethylestersäure (Schmelzpunkt 147 bis 149°, dargestellt aus Nitrohemipinsäureanhydrid) verrieben, den gleichen Schmelzpunkt. Hieraus geht hervor, daß die Nitrierung der Hemipin-*b*-methylestersäure Nitrohemipin-*a*-methylestersäure liefert.

Die übrigen Reaktionsprodukte ($4 \cdot 5\,g$) gaben sehr unscharfe Schmelzpunkte zwischen 120 bis 140°, die sich trotz wiederholten Umkrystallisierens aus Benzol nicht änderten. Daher wurden sie nicht weiter untersucht.

11. Nitrierung der *a*-Hemipinmethylestersäure.

$5\,g$ Hemipin-*a*-methylestersäure wurden in $10\,g$ Eisessig gelöst, auf 90 bis 100° erhitzt und tropfenweise mit $5\,g$ rauchender Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1·52) versetzt, bis zum Auskühlen auf Zimmertemperatur stehen gelassen, dann mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde mit viel Benzol gekocht. Es löste sich die ganze Substanzmenge. Nach dem Abkühlen krystallisierte ein in Benzol sehr schwer löslicher Körper in feinen, zu kugeligen Gebilden angereihten Nadeln von rein weißer Farbe aus. Dieser Körper schmolz bei 140 bis 145°, nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 142 bis 144°. Eine Methoxylbestimmung dieses Produktes gab folgendes Resultat:

0·1760 *g* im Vakuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0·4315 *g* Jodsilber.

OCH_3 gefunden 32·33, berechnet für $C_{11}H_{11}O_8N = C_8H_2O_5N(OCH_3)_3$ 32·63%.

Nun wurden von diesem Produkt Verreibungsschmelzpunkte mit beiden Nitrohemipinmethylestersäuren gemacht.

Das Verreibungsprodukt mit der Nitrohemipin-*a*-methylestersäure vom Schmelzpunkt 147 bis 149° gab einen unscharfen Schmelzpunkt bei 115 bis 125°. Die beiden Körper sind also nicht identisch.

Das Verreibungsprodukt mit der Nitrohemipin-*b*-methylestersäure vom Schmelzpunkt 115 bis 117° gab einen sehr unscharfen Schmelzpunkt bei 120 bis 130°, der sich auch nicht änderte, nachdem das Gemenge 5 Stunden auf 100° erhitzt und mehrere Tage unter oftmaligem Verreiben stehen gelassen wurde. Durch dieses Verhalten ist die Möglichkeit nahezu ausgeschlossen, daß das Nitrierungsprodukt der Hemipin-*a*-estersäure eine polymorphe Form der Nitrohemipin-*b*-estersäure ist.

Mit Kalilauge, worin es leicht löslich ist, verseift, gab das Produkt eine Substanz, welche ungefähr den Schmelzpunkt der Nitrohemipinsäure zeigte und mit ihr keine Schmelzpunktserniedrigung gab. Sie gab ebenso wie Nitrohemipinsäure mit Eisenchlorid eine starke dunkelrotbraune Färbung.

Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.

XXII. Abhandlung:

Über die Isomerie der Nitrohemipinmethylestersäuren

von

Rud. Wegscheider, k. M. k. Akad., und **Hugo Strauch.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Mai 1908.)

Einleitung.[1]

In der vorigen Mitteilung[2] ist gezeigt worden, daß außer den beiden durch Veresterung der Nitrohemipinsäure erhältlichen zwei Nitrohemipinmethylestersäuren noch eine dritte, und zwar durch Nitrieren von Hemipin-*a*-Methylestersäure in Eisessig, erhalten werden kann. Die Zusammensetzung dieser dritten Estersäure war nur durch die Methoxylbestimmung geprüft worden. Es wurde wahrscheinlich gemacht, daß sie zu den beiden anderen Nitrohemipinestersäuren nicht im Verhältnis der Polymorphie steht und sich doch von derselben Nitrohemipinsäure ableitet.

Die folgenden Versuche bezweckten, dieses sehr auffällige Ergebnis sicherzustellen. Es ließ sich zeigen, daß der Eisessig an der Bildung der dritten Estersäure nicht beteiligt ist, da sie auch bei der Nitrierung der Hemipin-*a*-Methylestersäure ohne Lösungsmittel entsteht; bei energischer Nitrierung wird aber

---

[1] Von R. Wegscheider.

[2] Wegscheider und v. Rušnov, Über Nitrohemipinsäure.

Kohlendioxyd abgespalten und es entsteht ein neuer Dinitrodimethoxybenzoesäuremethylester, dessen Konstitution noch nicht ermittelt ist.

Die Polymorphie der Hemipin-*a*-Methylestersäure ist auf die Bildung der neuen Nitrohemipinestersäure ohne Einfluß, da sie sowohl aus der bei 121° als auch aus der bei 138° schmelzenden Form der Hemipin-*a*-Estersäure erhalten wurde.

Die Zusammensetzung der dritten Nitrohemipinestersäure wurde durch Wiederholung der Methoxylbestimmung, ferner durch Verbrennung der Estersäure und der daraus dargestellten Säure sowie ihres Anhydrids sichergestellt. Diese Säure erwies sich als identisch mit der gewöhnlichen 6-Nitrohemipinsäure; es ist daher das Auftreten einer dritten Nitrohemipinestersäure nicht etwa dadurch zu erklären, daß bei der Nitrierung der Hemipin-*a*-Methylestersäure die Nitrogruppe in die zweite mögliche Stellung (5) tritt. Der Nachweis der Identität mit der gewöhnlichen Nitrohemipinsäure wurde dadurch etwas erschwert, daß zunächst das Anhydrid der neuen Nitrohemipinsäure höher zu schmelzen schien als das der bekannten; es hat sich aber schließlich gezeigt, daß auch das Anhydrid der bekannten Nitrohemipinsäure auf den höheren Schmelzpunkt gebracht werden kann.

Die Identität der beiden Nitrohemipinsäuren geht insbesondere daraus hervor, daß sie bei der Veresterung mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff sowie bei der Einwirkung von Methylalkohol auf die Anhydride die gleichen Estersäuren geben. Es wurde also auf diesen Wegen die dritte Estersäure in die bei der Veresterung der gewöhnlichen Nitrohemipinsäure entstehenden übergeführt.

Die Existenz dreier zur selben Nitrohemipinsäure gehöriger Estersäuren konnte nun auf Polymorphie oder auf Konstitutionsverschiedenheit beruhen, derart, daß zum Teile wirkliche Estersäuren, zum Teile Monoäther des der Nitrohemipinsäure tautomeren Dioxylaktons vorlagen. Polymorphie konnte dadurch ausgeschlossen werden, daß die drei Estersäuren aus Kalilauge durch Salzsäure unverändert gefällt werden. Somit muß mindestens eine der Nitrohemipinestersäuren ein Dioxylaktonäther sein.

Die zuerst von Roser, dann von Anschütz erörterte Möglichkeit, daß für Dicarbonsäuren auch die Dioxylaktonformel in Betracht zu ziehen sei, ist auf ihrem ersten Anwendungsgebiete (Erklärung von Isomerien freier Dicarbonsäuren) durch die stereochemische Auffassung verdrängt worden. Auch anläßlich der Untersuchung der Veresterung der Hemipinsäure hat sich die Heranziehung dieser Hypothese nicht als zweckmäßig erwiesen.[1] Dagegen ist sie wohl geeignet, die hie und da beobachteten abnorm kleinen Affinitätskonstanten mancher Dicarbonsäuren und Estersäuren zu erklären.[2] Hierzu ist die Annahme erforderlich, daß die beiden tautomeren Formen (Dicarbonsäure und Dioxylakton, beziehungsweise ihre Alkylabkömmlinge) sich in Lösung rasch ins Gleichgewicht setzen.

Nunmehr liegt aber ein Fall vor, bei dem es nicht genügt, die Dioxylaktonform als von der Dicarbonsäureform nicht trennbare tautomere Form zu betrachten, sondern bei dem sie eine stabile und isolierbare Verbindung darstellt. Nicht einmal eine Umlagerung der drei Nitrohemipinestersäuren ist bisher mit Sicherheit nachgewiesen worden. Daher muß die Frage aufgeworfen werden, ob in anderen Fällen die Isomerie der Estersäuren unsymmetrischer Dicarbonsäuren wirklich auf verschiedener Stellung der Alkylgruppe und nicht etwa auf dem Auftreten der Estersäure-Dioxylaktonäther-Isomerie beruht.

Indes liegt vorläufig kein Grund vor anzunehmen, daß das Auftreten stabiler Dioxylaktonäther eine oft vorkommende Erscheinung ist. Wäre dies der Fall, so müßten (wenigstens bei Säuren mit benachbarten Carboxylen) isomere Estersäuren und Neutralester, und zwar auch bei symmetrischen Dicarbonsäuren auftreten, was bisher nicht beobachtet worden ist. Daß die bekannten isomeren Estersäuren in der Regel wahre Estersäuren sind und sich durch die Stellung des Alkyls unterscheiden, ist ferner darum wahrscheinlich, weil unter dieser Annahme die Affinitätskonstanten der Estersäuren sich

---

[1] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 150 [1895]; *18*, 597 [1897].

[2] Wegscheider, Ber. der Deutschen chem. Ges., *36*, 1543 (1903); Monatshefte für Chemie, *26*, 1044, 1338 Anm. [1905].

meistens in die sonst für Affinitätskonstanten gültigen Regelmäßigkeiten einordnen,[1] was kaum der Fall sein könnte, wenn diese Estersäuren zum Teile wahre, zum Teile ϕ-Estersäuren wären. Ebenso spricht für die Beibehaltung der gewöhnlichen Estersäureformeln der Umstand, daß manche isomere Estersäuren in ihren Eigenschaften auffällige Ähnlichkeiten mit den entsprechenden Monocarbonsäuren zeigen, die aus ihnen durch Ersatz der alkylierten Carboxylgruppen durch Wasserstoff hervorgehen.[2] Endlich ist bisweilen die Überführung isomerer Estersäuren derselben Säure in jene stellungsisomeren Abkömmlinge durchgeführt worden,[3] die bei Annahme der normalen Estersäureformel zu erwarten waren.

Somit dürfte das Auftreten einer beständigen ϕ-Estersäure bei der Nitrohemipinsäure ein Ausnahmsfall bleiben und sich nur bei Säuren von ähnlichem Charakter wiederfinden. Daß er gerade bei der Nitrohemipinsäure auftritt, kann mit bekannten Tatsachen in Beziehung gebracht werden. Die Opiansäure zeigt die elektrische Leitfähigkeit einer Aldehydcarbonsäure.[4] In Form der Ester ist sowohl die normale als die ϕ-(Oxylakton-)-Form beständig.[5] In der Nitroopiansäure dagegen ist die ϕ-Form sehr begünstigt. Die Leitfähigkeit entspricht der ϕ-Form.[6] Die ϕ-Ester entstehen sehr leicht, während die *n*-Ester nur schwierig zu erhalten sind.[7]

Eine analoge Wirkung der Nitrogruppe scheint bei der Hemipinsäure vorzuliegen. Bei der Hemipinsäure liegt vorläufig kein Grund vor, das Auftreten der ϕ-Form anzunehmen; man

---

[1] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *23*, 300 [1902]; *24*, 414 [1903].

[2] Vergl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 125 (1895); Bittner, ebendort, *21*, 650 [1900]; Lipschitz, ebendort, *21*, 799 [1900].

[3] Siehe z. B. Kirpal, Monatshefte für Chemie, *23*, 929 [1902]; *29*, 227 [1908].

[4] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *26*, 1231 [1905].

[5] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *13*, 252 [1892] usw.

[6] Wegscheider, Ber. der Deutschen chem. Ges., *36*, 1541 [1903]; Süß, Monatshefte für Chemie, *26*, 1332 [1905].

[7] Wegscheider, v. Rušnov und v. Kuśy, Monatshefte für Chemie, *24*, 790 [1903]; H. Meyer, ebendort, *26*, 1298 [1905]; ferner demnächst zu veröffentlichende Versuche von Wegscheider, Müller und Chiari.

darf daher annehmen, daß sie schwerer in die ψ-Form übergeht als die Opiansäure. Wenn nun die Einführung der Nitrogruppe in der Stellung 6 die ψ-Form geradeso begünstigt wie in der Opiansäure, so ist es begreiflich, daß die Nitrohemipinsäure (entsprechend der geringen Neigung der Hemipinsäure zur ψ-Form) zwar ebenfalls der normalen Form entspricht, daß aber die ψ-Form in den Estern beständig wird.

Die Untersuchung der Nitrohemipinestersäuren wird fortgesetzt.

Versuche.[1]

Die Hemipinsäure wurde aus dem technischen Gemisch von Opiansäure mit wenig Hemipinsäure von der Hydrastinindarstellung bereitet,[2] die Hemipin-*a*-Methylestersäure aus dem Anhydrid,[3] die zu Vergleichszwecken nötige Nitrohemipinsäure nach Wegscheider und v. Rušnov durch Nitrieren der Hemipinsäure in Eisessig.

Dinitrodimethoxybenzoesäure.

5 *g* Hemipin-*a*-Methylestersäure wurden in 30 *cm*³ rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1·53) in kleinen Portionen eingetragen; die hierbei auftretende Wärmeentwicklung wurde nach Bedarf durch Eintauchen in kaltes Wasser abgeschwächt, so daß die Temperatur der Flüssigkeit zwischen 30 und 50° C. blieb. Es entwickelten sich nitrose Dämpfe, besonders beim Zusatz der letzten Portionen Estersäure; zum Schlusse wurde noch gelinde am Wasserbad erwärmt.

Das Reaktionsgemisch wurde nun abkühlen gelassen und dann in dünnem Strahle in 30 *cm*³ kaltes Wasser gegossen. Nach zehnstündigem Stehen fielen $4^1/_2$ *g* einer Substanz heraus, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt 89 bis 90° zeigte. Bei weniger gelungenen Operationen empfiehlt es sich, die Substanz durch Verreiben mit verdünntem

---

[1] Von Hugo Strauch.

[2] Freund und Horst, Ber. der Deutschen chem. Ges., *27*, 333 [1894].

[3] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 86 [1895].

Ammoniak vor dem Umkrystallisieren zu reinigen. Der oben genannte Schmelzpunkt konnte durch weiteres Umkrystallisieren aus Benzol oder Äther nicht mehr erhöht werden. Durch mehr Wasser konnte bisweilen noch eine kleine Menge dieser Substanz aus der Mutterlauge ausgefällt werden; im übrigen lieferte die Mutterlauge durch Ausäthern oder Eindampfen Substanzen, die unscharf über 100° schmolzen und nach dem Verseifen zum Teile dieselbe Säure gaben, die aus dem Körper vom Schmelzpunkt 89 bis 90° entsteht. Die Substanz vom Schmelzpunkt 89 bis 90° ergab bei der Analyse Zahlen, die auf einen Dinitrodimethoxybenzoesäuremethylester stimmen.

I. 0·2625 *g* Substanz ergaben 0·0830 *g* H_2O und 0·4026 *g* CO_2.
II. 0·2905 *g* Substanz ergaben 27·5 *cm*³ N_2 über KOH (1 : 1) aufgefangen bei 19° C. und 735 *mm* Barometerstand.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_8N_2$: 3·52% H, 41·93% C, 9·81% N.
Gefunden: I. 3·54% H, 41 82% C.; II. 10·70% N.

Dieselbe Substanz wurde von Wegscheider und N. L. Müller durch Nitrierung von Opiansäure-*n*-Methylester erhalten. Auf anderem Wege scheint bisher weder der Ester, noch die zugehörige Säure dargestellt worden zu sein.

Unter der Voraussetzung, daß bei der Nitrierung keine Methylwanderung eintritt, kommt ihr die Formel eines 4, 5- oder 5, 6-Dinitro-2, 3-Dimethoxybenzoesäuremethylesters zu.

Die Verseifung des Esters mit Kali wurde in weingeistiger und in wässeriger Lösung vorgenommen. Alkoholisches Kali bewirkt sehr leicht Dunkelfärbung und Verschmierung. Ziemlich befriedigende Ergebnisse erzielt man, wenn man den Ester in möglichst wenig heißem Alkohol löst, ungefähr das Zehnfache des Alkoholvolumens an Wasser zugibt und mit Kalilauge unter Vermeidung eines Überschusses kocht. Besser ist es aber, den Alkohol ganz zu vermeiden.

Es wurden 20 *g* des Esters (Schmelzpunkt 89 bis 90°) in 500 *cm*³ Wasser eingetragen, 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht und dabei Kalilauge in kleinen Anteilen zugegeben, so daß die Flüssigkeit schwach alkalisch blieb. Mit Salzsäure wurden rötlichgelb gefärbte Krystalle gefällt, die bei 184 bis

185° schmolzen (Ausbeute 13 *g*). Die Mutterlauge ergab ausgeäthert $3^1/_2$ *g* unreiner Substanz (160 bis 170°), die sich nicht leicht reinigen ließ. Die Hauptfraktion wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser auf konstanten Schmelzpunkt gebracht. Dieser änderte sich auch nach dem Umkrystallisieren aus Benzol, worin die Säure nicht allzuschwer löslich ist, nicht. Die Säure bildet gelbe Nadeln, die in heißem Wasser leicht, in kaltem wenig löslich sind. Der Schmelzpunkt hängt von der Schnelligkeit des Erhitzens ab, da schon vorher teilweise Zersetzung eintritt. Bei langsamem Erwärmen wurde 191 bis 192°, beim Eintauchen in ein auf 187° vorgewärmtes Luftbad 195 bis 196° gefunden.

Die Säure ist verschieden von dem bei 189° schmelzenden Nebenprodukt der Nitrierung der Hemipinsäure in Eisessig,[1] da sie damit den Mischschmelzungspunkt 171 bis 173° gab.

Die Analyse der Substanz ergab folgende Resultate:

I. 0·3458 *g* Substanz ergaben 0·0903 *g* H_2O und 0·5034 *g* CO_2.
II. 0·2319 *g* Substanz ergaben 0·0625 *g* H_2O und 0 3349 *g* CO_2.
III. 0·2559 *g* Substanz ergaben bei 746 *mm* und 19° C. 22·5 cm^3 N_2.

Berechnet für Dinitrodimethoxybenzoesäure $C_9H_8O_8N_2$: 39·69% C, 2·96% H, 10·30% N.

Gefunden: I. 39·70% C, 2·92% H; II. 39·39% C, 3·02% H; III. 10·09% N.

Behufs Feststellung der Konstitution wurde die Nitrosäure zunächst mit Zinn und Salzsäure unter mäßigem Erwärmen reduziert. Die entstandene Aminosäure erwies sich jedoch als sehr leicht oxydierbar. Beim direkten Eindampfen der entzinnten Lösung trat Schwarzfärbung ein. Schüttelte man mit Äther aus, so schied derselbe bei starkem Einengen zunächst ein hellviolettes Produkt aus, welches jedoch bei vollständigem Abdampfen ebenfalls schwarz wurde. Einen hellvioletten, zum Teile öligen Rückstand erhielt man beim Abdampfen der wässerigen Lösung im Vakuum im Kohlensäurestrom; beim Umkrystallisieren aus Alkohol trat jedoch gleichfalls Schwarzfärbung ein. So wurde denn daran geschritten, die Reduktion der Nitrogruppe zur Aminogruppe, die Diazotierung derselben und den Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff in einem Zuge auszuführen, um zunächst festzustellen, ob ein Abkömmling der 2, 3-Dimethoxybenzoesäure oder infolge von Alkylwanderung ein Abkömmling der Veratrumsäure vorliege.

---

[1] Siehe die Arbeit von Wegscheider und v. Rušnov.

4 *g* Dinitrodimethoxybenzoesäuremethylester wurden in 400 *cm*³ Alkohol gelöst und unter Kühlung 11·6 *g* konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt. Auf Zusatz von $7^1/_2$ *g* Zinkstaub (8 Zn für 1 Mol Ester) färbte sich die Lösung und trat Wärmeentwicklung ein. Es wurde nun am Rückflußkühler erhitzt, vom Zinksulfat abfiltriert, in das Filtrat N_2O_3 unter anfänglicher Kühlung eingeleitet, bis nach zirka 3 Stunden rote Dämpfe aufstiegen. Es wurde nun, um den Ersatz der Diazogruppe durch H zu vervollständigen, 10 Minuten gekocht; die entstandenen Krystalle wurden abfiltriert und zeigten den Schmelzpunkt 60 bis 100°. Die Mutterlauge ergab beim Eindampfen ein Öl, das nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Die Krystalle (Schmelzpunkt 60 bis 100°) wurden mit Ätzkali verseift und durch fraktionierte Fällung mit HCl zuerst zwei krystallisierte Fraktionen (Schmelzpunkt 171 bis 178° und 181 bis 182°) erhalten, dann ein Öl, dessen Reinigung nicht gelang (Hauptmenge). Die zweite Fraktion (181 bis 182°), die durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Wasser ihren Schmelzpunkt nicht mehr änderte, zeigte den Schmelzpunkt der Veratrumsäure,[1] gab aber damit eine Schmelzpunktserniedrigung (168 bis 174°, Erweichen bei 160°).

Um festzustellen, ob die noch unbekannte 2, 3-Dimethoxybenzoesäure vorlag,[2] wurde die Darstellung wiederholt, es wurden aber aus 20 *g* Ester nur 0·2 *g* einer bei 170 bis 180° schmelzenden Substanz neben Ölen mit roter Eisenreaktion und anderen Schmieren erhalten; aus Materialmangel mußten weitere Versuche zur Aufklärung der Konstitution der Dinitrodimethoxybenzoesäure unterbleiben.

Darstellung und Analyse der neuen Nitrohemipinmethylestersäure.

Während bei der Einwirkung von Salpetersäure ohne Lösungsmittel auf Hemipin-*a*-Methylestersäure bei höherer Temperatur CO_2 abgespalten wird, führt die Nitrierung ohne Lösungsmittel bei niederer Temperatur zu derselben Nitrohemipinmethylestersäure, die v. Rušnov in Eisessig erhalten hat.

Es wurden 10 *g* Hemipin-*a*-Methylestersäure in kleinen Portionen in 60 *cm*³ rauchende Salpetersäure ($s = 1 \cdot 47$) unter steter Kühlung mit Eis eingetragen. Die Reaktion ging sehr langsam vor sich; eine Messerspitze Estersäure brauchte etwa 20 Minuten zur Lösung; die Temperatur des Gemisches hielt

---

[1] Vergl. Goldschmiedt, Monatshefte für Chemie, *6*, 379 [1885].

[2] Ihr Methylester (Schmelzpunkt 47°) ist von Fritsch dargestellt worden (Liebig's Ann., 301, 355 [1898]).

sich zwischen 0° und 2° C. und stieg zeitweise, jedoch selten, auf 6 bis 8° C. Die Entwicklung nitroser Dämpfe war gering. Die Dauer des Eintragens belief sich auf zirka 25 Stunden. Beim Eingießen des Reaktionsgemisches in 60 cm^3 eisgekühlten Wassers fielen 9 g aus, die bei 85° erweichten und bei 100 bis 116° schmolzen. Zusatz von weiteren 60 cm^3 Wasser fällte noch 0·5 g der gleichen Substanz aus. Die Mutterlauge gab an Äther 1 g einer Substanz ab, die im wesentlichen aus Nitrohemipinsäure bestand; nach dem Auskochen mit Benzol schmolz sie bei 148 bis 150°.

0·3738 g zur Gewichtskonstanz getrockneter Substanz verbrauchten 0·1506 g KHO (Indikator Phenolphtaleïn).

Gefunden 0·723% H.

Berechnet für Nitrohemipinsäure $C_{10}H_9O_8N$ 0·744%, für Hemipinsäure $C_{10}H_{10}O_6$ 0·892%.

Die ausgeätherte Mutterlauge gab beim Abdampfen 1·3 g einer Säure vom Schmelzpunkt 170 bis 180°, die mit Dinitrodimethoxybenzoesäure eine Schmelzpunktserniedrigung von 40° gab.

Die durch Wasser ausgefällte Substanz wurde durch Behandlung mit sehr verdünntem Ammoniak in 3·2 g Dinitrodimethoxybenzoesäuremethylester (Schmelzpunkt 80 bis 90°, durch den Mischschmelzpunkt identifiziert) und in die von v. Rušnov in Eisessiglösung erhaltene Nitrohemipinmethylestersäure zerlegt (Schmelzpunkt ohne weitere Reinigung 134 bis 135°, nach dem Umkrystallisieren aus Benzol 140 bis 142°). Die Zusammensetzung der letzteren Substanz wurde durch Wiederholung der Methoxylbestimmung festgestellt.

I. 0·2005 g Substanz ergaben 0·4915 g AgJ.
II. 0·1822 g Substanz ergaben 0·4347 g AgJ.

Berechnet für $C_8H_2O_5N(OCH_3)_3$ 32·65% OCH_3.
Gefunden I. 32·38%, II. 31·52% OCH_3.

Die Einwirkung von Salpetersäure ohne Lösungsmittel bewirkt selbst bei niederer Temperatur noch Abspaltung von CO_2 aus einem Teile der Substanz.

Für die Darstellung der Estersäure vom Schmelzpunkt 142 bis 144° ist daher das von v. Rušnov angewendete Verfahren zweckmäßiger. Ich habe es nur insofern abgeändert, als ich nach dem Verdünnen mit Wasser nicht sofort ausätherte, sondern 12 Stunden stehen ließ. Hierbei krystallisierte allmählich eine dem Gewicht der angewandten Substanz gleiche Menge aus. Durch Umkrystallisieren aus Benzol wurden daraus nahezu reine Nitrohemipinmethylestersäure (Schmelzpunkt 138 bis 139°, 3·6 *g* aus 5 *g* Hemipin-*a*-Methylestersäure) und daneben zwischen 110 und 120° schmelzende Fraktionen erhalten, welche, wie die Behandlung mit verdünntem Ammoniak zeigte, erhebliche Mengen eines Neutralesters (wohl Dinitrodimethoxybenzoesäuremethylester) enthielten.

Den Schmelzpunkt der reinen Nitrohemipinmethylestersäure habe ich etwas tiefer gefunden als v. Rušnov, und zwar stets 140 bis 142°.

Da die Substanz nur Methoxylbestimmungen bisher unterzogen worden war, wurde sie verbrannt.

0·2307 *g* Substanz gaben 0·3915 *g* CO_2 und 0·0805 *g* H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_8N$ 46·30% C, 3·89% H.
Gefunden 46·28% C, 3·91% H.

Aus Wasser krystallisiert die Estersäure mit Krystallwasser, und zwar wahrscheinlich mit 1 Mol. An der Luft scheint sie langsam zu verwittern. Bei 100° entweicht das Wasser rasch, größtenteils vor Ablauf einer Stunde.

0·8265 *g* Substanz, die 4 Tage an der Luft gelegen war, verlor bei 100° 0·0515 *g* H_2O, d. i. 6·23% Wasser.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_8N.H_2O$ 7·54% Wasser.

Für die Darstellung der neuen Nitrohemipinestersäure war durchwegs die bei 121° schmelzende Form der Hemipin-*a*-Methylestersäure verwendet worden. Nun existiert von dieser auch eine bei 138° schmelzende Form,[1] die zwar zu der ersteren wahrscheinlich im Verhältnis der Polymorphie steht,

[1] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *18*, 589 [1897].

ohne daß aber Strukturverschiedenheit mit Sicherheit ausgeschlossen wäre. Es war daher von Interesse, zu sehen, ob diese letztere Form eine andere Nitrohemipinestersäure liefert. Dies ist nicht der Fall.

3·5 *g* Hemipin-*a*-Methylestersäure (Schmelzpunkt 137 bis 138°) wurden in 7 *cm*³ Eisessig gelöst, durch tropfenweisen Zusatz von 3·5 *g* HNO_3 (spez. Gew. 1·48) nitriert und mit Wasser verdünnt. Die Fällung schmolz bei 134 bis 135°, nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 136 bis 138° und gab mit der Estersäure vom Schmelzpunkt 140 bis 142° den Mischschmelzpunkt 137 bis 139°. Die Mutterlauge gab an Äther eine in verdünntem Ammoniak größtenteils unlösliche Substanz vom Schmelzpunkt 80 bis 98° (Erweichen bei 70°) ab.

Verseifung der neuen Nitrohemipinmethylestersäure.

Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, daß die Nitrogruppe der dieser Estersäure zugrunde liegenden Nitrohemipinsäure in einer anderen Stellung sich befinde als jene der gewöhnlichen Nitrohemipinsäure, wurde mit KOH in wässeriger Lösung verseift; die Kalilauge wurde in kleinen Portionen zugesetzt, bis die Lösung auch nach dem Kochen schwach alkalisch blieb. Durch Fällen mit HCl und Ausäthern der Mutterlauge wurde in fast theoretischer Ausbeute eine Säure erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus HCl-hältigem und reinem Wasser ebenso wie eine zum Vergleich durch Nitrieren der Hemipinsäure dargestellte Nitrohemipinsäure den Schmelzpunkt 153° zeigte. Auch der Mischschmelzpunkt lag bei 153°. Die Verbrennung des Verseifungsproduktes stimmte auf Nitrohemipinsäure.

0·2448 *g* Substanz gaben 0·0749 *g* H_2O und 0·3965 *g* CO_2.

Berechnet für $C_{10}H_9O_8N$ 3·35% H, 44·27% C.
Gefunden 3·43% H, 44·17% C.

Der Identitätsnachweis der beiden Nitrohemipinsäuren ist insofern nicht ganz einwandfrei, als immerhin die (wenn auch unwahrscheinliche) Möglichkeit besteht, daß zwei Nitrohemipinsäuren mit verschiedener Stellung der Nitrogruppe annähernd

gleichen Schmelzpunkt haben und bei der Mischung infolge Isomorphie keine Schmelzpunkterniedrigung geben. Um nachzuweisen, daß die drei bekannten Nitrohemipinestersäuren sich sämtlich von derselben Nitrohemipinsäure ableiten, wurden daher noch weitere Versuche gemacht. Die durch Verseifung der Nitrohemipinestersäure vom Schmelzpunkt 140 bis 142° gewonnene Säure wird im folgenden der Kürze halber als »neue Nitrohemipinsäure« bezeichnet.

Anhydrid der neuen Nitrohemipinsäure.

5*g* Säure wurden durch $1^1/_2$stündiges Erhitzen auf 160 bis 165° im Kohlensäurestrom ins Anhydrid übergeführt. Das Rohprodukt wurde dreimal aus Benzol umkrystallisiert und zeigte dann den konstanten Schmelzpunkt 155° C. Ein Gemisch gleicher Teile dieses Anhydrids und der zugehörigen Säure (Schmelzpunkt 153 bis 154°) erweichte bei 145° und schmolz bei 147 bis 148°. Diese allerdings nicht sehr große Schmelzpunkterniedrigung machte es wahrscheinlich, daß Anhydridbildung eingetreten war. Noch deutlicher ging dies aus den Löslichkeitsverhältnissen hervor. Während die freie Säure in Benzol fast unlöslich ist, geht das Anhydrid darin sehr leicht in Lösung. Dementsprechend stimmte die Verbrennung auch auf Nitrohemipinsäureanhydrid.

0·1682*g* Substanz geben 0·2913*g* CO_2 und 0·0422*g* H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_7O_7N$ 47·42% C, 2·79% H.
Gefunden 47·23% C, 2·81% H.

Dasselbe Anhydrid entsteht auch aus der Nitrohemipinmethylestersäure vom Schmelzpunkt 140 bis 142°. Die Estersäure gibt bei 100° nach dem Austreiben des Krystallwassers innerhalb weiterer 2 Stunden gute Gewichtskonstanz. Wird sie aber dann auf 135° erhitzt, so wird nach 8 Stunden eine Gewichtsabnahme von 9·5% der wasserfreien Substanz beobachtet (für Anhydridbildung berechnet 11·2%). Beim Umkrystallisieren aus Benzol wurde dann Anhydrid vom Schmelzpunkt 154 bis 155° und etwas Estersäure erhalten.

Den Schmelzpunkt des Anhydrids der gewöhnlichen Nitrohemipinsäure gibt Grüne[1] zu 145° an; v. Rušnov hat 143 bis 145° beobachtet. Als ich diesen Körper selbst darstellte, fand ich 146 bis 147°. Die beiden Anhydride schienen also verschieden zu sein; zwar zeigte der Mischschmelzpunkt (147 bis 150½°) keine Erniedrigung, dies konnte aber wieder von Isomorphie herrühren. Infolgedessen wurden zur Prüfung der Identität die im folgenden ausgeführten Versuche gemacht. Erst als diese fast abgeschlossen waren und die Identität der beiden Nitrohemipinsäuren zweifellos gemacht hatten, gelang es bei einer neuen Darstellung des Grüne'schen Anhydrids, unter Verwendung eines CO_2-Stromes, was Grüne nicht vorschreibt, den Schmelzpunkt 154 bis 155° zu erhalten.

Daß nicht unveränderte Nitrohemipinsäure vorlag, ergab sich auch hier durch den Mischschmelzpunkt (142 bis 146°) mit Nitrohemipinsäure und den Löslichkeitsunterschied in Benzol. Warum früher der höhere Schmelzpunkt nicht erreicht werden konnte, ist unaufgeklärt. Vielleicht ist das Anhydrid dimorph.

Veresterung des Anhydrids.

v. Rušnov hatte beim Kochen des gewöhnlichen Nitrohemipinsäureanhydrids die beiden Estersäuren vom Schmelzpunkt 147 bis 149° und 114 bis 116° nebeneinander, und zwar die erstere in größerer Menge erhalten. Das Anhydrid der neuen Nitrohemipinsäure verhält sich ebenso. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Benzol wurde sofort eine Substanz vom Schmelzpunkt 144 bis 146° erhalten, die mit der v. Rušnovschen Estersäure keine Schmelzpunktserniedrigung gab (Mischschmelzpunkt 145°), dagegen mit der Estersäure vom Schmelzpunkt 140 bis 142°, aus der sie auf dem Umweg über die freie Säure und das Anhydrid erhalten worden war, eine Depression von 18°. Außerdem wurden Fraktionen vom Schmelzpunkt 135 bis 139° (Erweichen bei 125°) und 112 bis 118° erhalten. Die letzere war wohl die niedrig schmelzende Estersäure. Die erstere bestand in der Hauptsache aus der Estersäure 147 bis

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., *19*, 2304 [1886].

149°, denn mit der Estersäure 140 bis 142° gab sie eine Schmelzpunktserniedrigung von 10°.

Falls die hochschmelzenden Estersäuren, die aus den beiden Anhydriden erhalten worden waren, trotz des nahezu gleichen Schmelzpunktes und des Fehlens der Schmelzpunktserniedrigung verschieden waren, so mußten sie wieder in die verschiedenen Anhydride (Schmelzpunkt 147 und 155°) überführbar sein. Sie wurden daher einige Stunden auf 135° erhitzt. Das Präparat aus der gewöhnlichen Nitrohemipinsäure gab ein Anhydrid vom Schmelzpunkt 153°, das (wie der Schmelzpunkt 144 bis 146° zeigte, nicht ganz reine) Präparat aus der neuen Nitrohemipinsäure ein Anhydrid vom Schmelzpunkt 150 bis 152°, welches mit dem reinen Anhydrid (Schmelzpunkt 154 bis 155°) den Mischschmelzpunkt 152 bis 153° gab. Somit war der Schmelzpunktsunterschied der Anhydride durch die Überführung in die Estersäuren und neuerliche Anhydrisierung der letzteren verschwunden.

Veresterung der neuen Nitrohemipinsäure.

v. Rušnov hat bei der Veresterung der gewöhnlichen Nitrohemipinsäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff Neutralester vom Schmelzpunkt 77 bis 78° und Estersäure vom Schmelzpunkt 115 bis 117° erhalten. Die neue Nitrohemipinsäure verhielt sich ebenso.

5 *g* wurden durch dreistündiges Einleiten von HCl in heißer Methylalkohollösung verestert, 2 Stunden im HCl-Strom erkalten gelassen, der Methylalkohol abdestilliert und der Rückstand mit verdünntem Ammoniak behandelt. Ungelöst blieb Neutralester vom Schmelzpunkt 75 bis 77°; in die NH_3-Lösung ging neben Nitrohemipinsäure 2 *g* Estersäure, die für sich und nach dem Mischen mit der v. Rušnov'schen Estersäure den Schmelzpunkt 115 bis 118° zeigte.

Aus Wasser umkrystallisiert, enthalten beide *b*-Estersäuren Krystallwasser (wahrscheinlich 1 Mol).

0·8705 *g* Estersäure aus der gewöhnlichen Nitrohemipinsäure verlor bei 100° 0·0517 *g* H_2O, d. i. 5·94% H_2O.

0·9501 *g* Estersäure aus der neuen Nitrohemipinsäure verlor bei 100° 0·0567 *g* H_2O, d. i. 5·97% H_2O.

Berechnet $C_{11}H_{11}O_8N.H_2O$ 7·54% H_2O.

Die beiden Estersäuren verhielten sich auch gleich, wenn man sie auf 137 bis 140° erhitzte, und zwar abweichend von den bei 140 bis 142° und 147 bis 149° schmelzenden Nitrohemipinmethylestersäuren. Die Estersäuren vom Schmelzpunkt 116 bis 118° aus beiden Darstellungen verharzten hierbei. Anhydrid konnte nicht isoliert werden.

Umlagerungsversuche mit den Nitrohemipinestersäuren.

Die im vorigen mitgeteilten Versuche zeigen, daß die der Estersäure vom Schmelzpunkt 140 bis 142° zugrunde liegende Nitrohemipinsäure identisch ist mit der Säure, welche die Estersäuren vom Schmelzpunkt 147 bis 149° und 116 bis 118° liefert.

Da also drei Estersäuren derselben Nitrohemipinsäure vorlagen, mußten entweder zwei von ihnen die gleiche Struktur besitzen, so zwar, daß die eine eine polymorphe Modifikation der zweiten vorstellt, oder aber muß eine von den dreien eine Pseudoform sein. Um dies zu prüfen, wurden verschiedene Umlagerungsversuche angestellt. Alle fielen jedoch negativ aus:

1. Lösen in kalter Kalilauge und sofortiges Ausfällen mit HCl gab bei allen drei Estersäuren, wie durch die Mischschmelzpunkte festgestellt wurde, die gleichen Estersäuren, wenn auch mit etwas (um ungefähr 2°) erniedrigtem Schmelzpunkt, zurück. Es wurde hierbei $^1/_2$ *g* Estersäure und $^4/_{10}$normale Kalilauge verwendet. Hierdurch ist das Fortbestehen der Isomerie in Lösung nachgewiesen, also Polymorphie ausgeschlossen.[1]

2. Nach der Bildungsweise ist es am wahrscheinlichsten, daß die Estersäuren vom Schmelzpunkt 116 bis 118° und 140 bis 142° am gleichen Carboxyl methyliert sind. Es wurden

---

[1] Eine Beobachtung, die vielleicht auf eine Umlagerung der Estersäure 140 bis 142° in die Estersäure 116 bis 118° in ammoniakalischer Lösung hindeutet, wurde bei Versuchen zur Überführung in Aminsäure gemacht und wird genauer untersucht werden.

daher diese beiden Estersäuren in verschiedenen Mengenverhältnissen miteinander verrieben und die Gemische längere Zeit auf 100° erhitzt. Dann wurden folgende Schmelzpunkte beobachtet. Ein Gemisch gleicher Teile war bereits bei 107° völlig geschmolzen. Estersäure 140 bis 142° mit Spuren der anderen verrieben, schmolz bei 133 bis 134°, Estersäure vom Schmelzpunkt 116 bis 118° mit Spuren der anderen schmolz bei 108 bis 114°. Einen ähnlichen Versuch hatte bereits v. Rušnov gemacht.

3. *b*-Estersäure (Schmelzpunkt 116°) wurde im Ölbad bei 120° geschmolzen, auf 138° erhitzt, mit Estersäure vom Schmelzpunkt 140 bis 142° geimpft und auf 130° abgekühlt; es trat nicht Umlagerung sondern Verharzung ein.

4. 20stündiges Kochen mit absolutem Methylalkohol ließ die Estersäure vom Schmelzpunkt 140 bis 142° gleichfalls unverändert (Schmelzpunkt dann 138°, keine Schmelzpunktserniedrigung mit der ursprünglichen Substanz).

5. Jede der drei Estersäuren wurde mit Methylalkohol, der 1% HCl enthielt, 5 Stunden gekocht, dann die Lösung im Vakuum zur Trockene verdampft. Das Ergebnis war:

Schmelzpunkt vor der Behandlung	146—147°	140—142°	116°
» nach » »	142—145	138—139	105—110°
Mischschmelzpunkt	144—147	138—140	109—112

Das Produkt aus der Estersäure 116° war aus Benzol umkrystallisiert worden. Hierdurch war etwas Schmiere und eine Spur einer in Benzol schwer löslichen Substanz (Nitrohemipinsäure?) entfernt worden.

Über die Zersetzung von Chloroform durch alkoholische Lauge

von

Dr. **Gustav Moßler.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Allg. österr. Apothekervereines, Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Mai 1908.)

Gelegentlich der später beschriebenen Versuche mit Trichlorisopropylalkohol wurde zum Vergleich Chloroform in starke alkoholische Kalilauge eingetragen, wobei von selbst eine explosionsartige, unter starker Wärmeentwicklung und Aufschäumen vor sich gehende Reaktion eintrat. Ein näheres Studium der unerwarteten Erscheinung ergab die bisher unbekannte Tatsache, daß bei der gegenseitigen Einwirkung von Chloroform, Alkohol und Alkali neben den bekannten Produkten Ameisensäure und Kohlenoxyd auch Äthylen gebildet wird, und, entgegen der allgemeinen Anschauung, die Bildung von Kohlenoxyd überwiegt, während nur unter günstigen Bedingungen die Hälfte oder ein geringes Mehr des Chloroform zu Ameisensäure umgesetzt wird. Auch festes Ätzkali vermag Chloroform ohne Anwesenheit von Alkohol oder Wasser zu zersetzen, wobei die Ameisensäurebildung gegenüber der Kohlenoxydentwicklung besonders gering ist.

Hermann [1] und später Long [2] haben die Einwirkung von Bromoform auf alkoholische Lauge und Alkali allein studiert und dabei im Wesen dieselben Produkte festgestellt, wie sie

---

[1] Liebig's Annalen, *95*, p. 211.

[2] Liebig's Annalen, *194*, p. 23.

nach den vorliegenden Versuchen auch von Chloroform geliefert werden, nur daß Hermann ausdrücklich bemerkt, daß dabei keine Spur Ameisensäure entsteht. Interessant ist, daß durch Zersetzung mit alkoholischer Lauge, auch von wechselnder Konzentration und verschiedener Alkoholstärke, Äthylen und Kohlenoxyd doch immer im Verhältnis von ein Volumen C_2H_4 und drei Volumen CO gebildet wird, jedoch kann Long weder für die Bildung von Äthylen noch für das merkwürdig konstante Verhältnis eine Erklärung geben, vermutet aber, daß von den drei aufeinander wirkenden Stoffen zwei sich zunächst zu einer Verbindung vereinigen, welche durch die dritte zersetzt wird.

Geuther[1] bemerkte zuerst bei der Einwirkung von alkoholischer Lauge auf Chloroform, daß außer Ameisensäure auch Kohlenoxyd entsteht, und nahm die Bildung eines durch HCl-Abspaltung aus $CHCl_3$ entstehenden Zwischenproduktes CCl_2 an, das bei weiterer Zersetzung CO liefert. Die Bildung von C_2H_4 neben CO wurde von ihm übersehen. Eine überwiegende Zersetzung von Chloroform zu Kohlenoxyd neben einer geringeren Menge Ameisensäure durch wässeriges Alkali unter bestimmten Bedingungen haben Thiele und Dent[2] festgestellt. Sie neigen zu der Anschauung, daß überhaupt zuerst aus Chloroform nur Kohlenoxyd entsteht und die stattfindende Bildung von Ameisensäure eine sekundäre Reaktion durch Einwirkung des Kohlenoxydes auf das Ätzkali darstellt.

Untersuchung der Bestandteile des Gases.

Das bei Versuchen unter verschiedenen Bedingungen entstandene Gas brennt mit leuchtender und rußender Flamme und wird beim Schütteln mit Bromwasser teilweise absorbiert. Das zurückbleibende Gas besitzt gleichfalls die Fähigkeit zu brennen, zeigt jedoch die nichtleuchtende, eigenartig blau gefärbte Flamme des Kohlenoxydes. Am Saume war immer eine schwach grüne Färbung merklich, die durch Spuren von nicht entfernbarem Chloroformdampf verursacht wird. Außerdem

---

[1] Liebig's Annalen, *123*, p. 121.

[2] Liebig's Annalen, *302*, p. 273.

wurde der von Brom nicht absorbierte Anteil durch die Löslichkeit in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung und den unzweifelhaften und scharfen spektroskopischen Nachweis der Bildung von Kohlenoxydhämoglobin beim Einleiten in eine Blutlösung als Kohlenoxyd charakterisiert.

Um den von Brom absorbierten Anteil des Gases zu bestimmen, wurde eine größere Menge durch einen mit Brom gefüllten Absorptionsapparat geleitet. Die nach der Entfärbung erhaltene Flüssigkeit wurde getrocknet und destilliert. Nach einem Vorlauf, der aus mitgerissenem Chloroform bestand, destillierte die Gesamtmenge bei 129 bis 131° ohne Nebenfraktion über. Nach dem Siedepunkte war somit Äthylenbromid entstanden. Bei der Analyse gaben:

I. 0·3568 *g* Substanz 0·7110 *g* AgBr.
II. 0·4659 *g* Substanz 0·9283 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_2H_4Br_2$	Gefunden	
		I.	II.
Br.....	85·10	84·82	84·72

Damit ist das neben Kohlenoxyd entstandene Gas als Äthylen identifiziert. Außer diesen Bestandteilen konnte kein weiteres gasförmiges Produkt nachgewiesen werden.

Bestimmung des Verhältnisses zwischen Kohlenoxyd und Äthylen und der gebildeten Ameisensäuremenge.

Die Versuche wurden einerseits unter Verwendung alkoholischer Lauge und Chloroform, andrerseits durch Einwirkung eines Chloroform-Alkoholgemisches auf gepulvertes Ätzkali ausgeführt. Bei der ersten Versuchsanordnung wurde das Verhältnis zwischen Chloroform und Ätzkali, ferner die Konzentration der Lauge variiert, bei der zweiten der Alkoholgehalt des Chloroforms.

Die Untersuchung des Gases und die Feststellung der Ameisensäuremenge, aus welcher sich indirekt die Menge des entstandenen Kohlenoxydes ergibt, erfolgte aus technischen Gründen in getrennten Versuchen. Das Verhältnis zwischen

Äthylen und Kohlenoxyd wurde durch volumetrische Messungen unter Benützung von Bromwasser und ammoniakalischer Kupferchlorürlösung bestimmt. Da es sich bloß um vergleichende Messungen der relativen Mengen handelte, ergaben die absorbierten Gasmengen direkt das vorhandene Verhältnis. Die umgesetzte Menge Chloroform wurde aus der gebildeten Menge Kaliumchlorid berechnet, die Bestimmung der Ameisensäure erfolgte durch Erwärmen mit Quecksilberchlorid in essigsaurer Lösung und Wägen des abgeschiedenen Kalomel.

Die folgende Versuchsreihe wurde mit alkoholischer Lauge unter Verwendung von soviel Chloroform durchgeführt, daß nach dem Aufbrauchen des Ätzkalis zu Kaliumchlorid noch Chloroform überschüssig war. Mit Lauge aus absolutem Alkohol tritt die Reaktion bei 20% KOH von selbst ein und verläuft explosiv unter sehr bedeutender Wärmeentwicklung, bei 5% KOH langsamer und mit mäßiger Wärmeentwicklung, bei 1% KOH ist zur Durchführung der Reaktion Erwärmen notwendig. Bei Verwendung von Lauge aus 50prozentigem Alkohol tritt durch den Wassergehalt Schichtenbildung ein und ist für Durchmischung zu sorgen. Zur Durchführung der Reaktion ist Erwärmen notwendig.

Konzentration		CO	C_2H_4	HCOOH	
I. 20% KOH	Absoluter Alkohol	74·9 *cm³*	25·1 *cm³*	20·4%	19·8%
II. 5% »	Absoluter Alkohol	75·4	24·6	28·8%	27·4%
III. 1% »	Absoluter Alkohol	—	—	37·0%	38·1%
IV. 20% KOH	50prozentiger Alkohol	75·3 *cm³*	24·7 *cm³*	41·7%	42·3%
V. 5% »	50prozentiger Alkohol	74·6	25·4	39·9%	38·3%
VI. 1% »	50prozentiger Alkohol	—	—	36·4%	37·2%

Die nächste Versuchsreihe wurde unter Einwirkung einer nur so groß bemessenen Chloroformmenge angestellt, daß nach der Umsetzung das Chloroform vollständig verbraucht, hingegen überschüssiges Ätzkali vorhanden war. Nur bei Versuch I trat langsame, immer mehr sich steigernde Selbstreaktion ein, bei den übrigen Versuchen mußte die Reaktion durch Erwärmen unterstützt werden.

Konzentration		CO	C_2H_4	HCOOH	
I. 20% KOH	Absoluter Alkohol	74·6 *cm³*	25·4 *cm³*	49·2%	52·9%
II. 5% »	Absoluter Alkohol	75·3	24·7	42·3%	43·6%
III. 1% »	Absoluter Alkohol	—	—	34·3%	36·4%
IV. 20% KOH	50prozentiger Alkohol	75·5 *cm³*	24·5 *cm³*	47·6%	48·3%
V. 5% »	50prozentiger Alkohol	75·4	24·6	53·2%	54·4%
VI. 1% »	50prozentiger Alkohol	—	—	49·9%	51·2%

Es ergibt sich auch hier wie bei Bromoform die merkwürdige Tatsache, daß bei allen Variationen, bei Gegenwart von Wasser und ohne Wasser nach dem Volumverhältnisse auf 3 Moleküle CO 1 Molekül C_2H_4 gebildet wird. Dieses konstante Verhältnis wird aber nur bei den vorbeschriebenen Versuchsanordnungen gefunden, wobei die Menge des Alkohols im Verhältnis zu der in Reaktion tretenden Menge Chloroform sehr groß ist. Bezüglich der Ameisensäurebildung ist ein merklicher Unterschied festzustellen, ob das Chloroform gegenüber der Ätzkalimenge im Überschuß ist oder umgekehrt. Lauge aus absolutem Alkohol bildet weniger Ameisensäure als wasserhältige Lauge der gleichen Konzentration.

Die nächsten Versuche wurden durch Auftropfen eines Chloroform-Alkoholgemisches verschiedener Konzentrationen auf gepulvertes Ätzkali angestellt, wobei das Verhältnis zwischen Alkohol und Chloroform variiert werden kann. Die Reaktion verläuft explosiv, solange die Alkoholmenge nicht zu groß ist und ist bei nur 1% Alkoholgehalt so heftig, daß zum Teil Verkohlung eintritt, mit dem Zunehmen des Alkoholgehaltes wird die Reaktion immer ruhiger. Auffällig ist die auch schon früher beobachtete Erscheinung, die aber hier besonders stark eintritt, daß sich die Reaktionsmasse rotbraun färbt und Geruch nach Aldehydharz besitzt.

		CO		C_2H_4		HCOOH	
$CHCl_3$	$C_2H_5(OH)$	I.	II.	I.	II.	I.	II.
I. 99%	1%	84·8 *cm³*,	86·0 *cm³*	15·2 *cm³*,	14·0 *cm³*	20·1%,	14·9%
II. 2 Mol.	1 Mol.	82·2	83·1	17·8	16·9	—	—
III. 1 »	2 »	76·8	77·2	23·2	22·8	29·9%.	30·2%
IV. 1 »	5 »	75·2	74·9	24·8	25·1	—	—
V. 1 »	10 »	75·3	74·8	24·7	25·2	—	—

Die gebildete Menge Äthylen nimmt mit dem Ansteigen des Alkoholgehaltes zu, bis bei dem Verhältnis von 1 Molekül Chloroform und 5 Molekülen Alkohol das Maximum von 25% erreicht ist, welches nicht mehr überschritten wird.

Auffällig war bei Versuch I, daß trotz der geringen Menge Alkohol die Äthylenmenge unverhältnismäßig hoch gefunden wurde. Der Versuch wurde unter Verwendung von Ätzkali in Stücken wiederholt, wobei die Gasentwicklung nur sehr langsam vor sich geht und die Feststellung der Zusammensetzung nach gewissen Zeiträumen möglich ist. Zur Entwicklung von 100 cm^3 Gas wurden am ersten Tage 3 Stunden gebraucht, diese enthielten 13·6 Volumprozente C_2H_4, am zweiten Tage 5 Stunden mit 9·5%, am dritten Tage 18 Stunden mit 4·7%, am fünften Tage waren innerhalb 24 Stunden überhaupt erst 60 cm^3 mit 3·7 Volumprozenten C_2H_4 entstanden. Der Versuch zeigt, daß entsprechend der Abnahme des Alkoholgehaltes die Reaktionsgeschwindigkeit und der Äthylengehalt des Gases sinkt.

Wie Bromoform vermag auch Chloroform mit trockenem Ätzkali unter Bildung von Kohlenoxyd zu reagieren, nur muß zur Erzielung einer halbwegs merklichen Einwirkung gepulvertes Ätzkali Anwendung finden. Die Reaktion verläuft schon bei gewöhnlicher Temperatur, aber nur sehr langsam unter eben merklicher Gasentwicklung und ohne Selbsterwärmung. Rascher erfolgt die Umsetzung, wenn man die Reaktion durch Erwärmen unterstützt, wobei durch die freiwerdende Reaktionswärme das Chloroform auch nach dem Entfernen der Wärmequelle in lebhaftem Sieden erhalten wird. Die dabei entstehende Ameisensäuremenge ist sehr gering, bei Einwirkung in der Kälte wurden 14·5% und 13·2%, in der Wärme gar nur 5·5% und 3·6% des reagierenden Chloroform in Ameisensäure übergeführt.

Kekulé [1] erwähnt bei der Einwirkung alkoholischer Lauge auf Chloral nichts von der Bildung eines gasförmigen Produktes, das bei der Umsetzung des abgespaltenen Chloroforms mit alkoholischer Lauge entstehen muß. Tatsächlich findet eine

---

[1] Liebig's Annalen, *95*, p. 214.

Gasentwicklung statt, doch erfolgt sie unter gewöhnlichen Umständen sehr langsam und in so geringer Menge, daß ein Übersehen leicht möglich ist, wenn der Versuch nicht in einem geschlossenen Apparat ausgeführt wird. Wird die Reaktion durch Erwärmen unterstützt, oder reicht die Reaktionswärme zur notwendigen Temperatursteigerung hin, so erfolgt die Zersetzung rasch unter Bildung einer großen Gasmenge. Das Gas enthält wieder auf 75 Teile CO 25 Teile C_2H_4. Bei Chloral war deutlich festzustellen, daß die Zeitdauer der Reaktion für die Ameisensäurebildung von Einfluß ist. Bestimmt man einmal die Ameisensäuremenge nach rascher Beendigung der Zersetzung durch Erwärmen, das anderemal, indem man die Reaktion erst nach längerem Stehen durch Erwärmen zu Ende führt, so ist im ersten Falle eine bedeutend geringere Ameisensäuremenge festzustellen als bei langsamer Einwirkung. Mit alkoholischer Lauge von 20% KOH wurden so 39·1% gegen 69·2% Ameisensäure aus dem abgespaltenen Chloroform gebildet.

Bildung von Phosgen durch Einwirkung eines Gemisches von Chloroformdampf und Luft auf Ätzkali.

Die Bildung von Kohlenoxyd und auch von Äthylen läßt sich erklären, wenn man die Bildung eines Körpers CCl_2 als Zwischenprodukt aus Chloroform annimmt, wie dies schon Geuther und nach ihm Thiele und Dent getan haben. Der Körper CCl_2 dürfte für sich wohl nicht existenzfähig sein, doch schien es möglich, daß ebenso wie Kohlenoxyd mit Chlor unter Bildung von Phosgen zu reagieren vermag, umgekehrt auch der Körper CCl_2 durch Aufnahme von Sauerstoff Phosgen liefern könnte. Zur experimentellen Durchführung wurde Chloroformdampf mit Luft gemischt über eine Schicht von Ätzkali geleitet. Der Chloroformdampf wurde kondensiert und die Luft, welche eventuell gebildetes Phosgen mit sich führen mußte, durch eine in einer Kältemischung befindliche Vorlage geleitet. Die aus dem Apparate austretende Luft zeigte den eigenartigen Geruch des Phosgens, in der Vorlage hatte sich mitgerissenes Chloroform angesammelt, welches mit frisch ausgekochtem Wasser ausgeschüttelt wurde. Auf Zusatz von Barytwasser trat Fällung von Bariumcarbonat ein, welche durch Salpetersäure

unter Kohlensäureentwicklung in Lösung ging. Die salpetersaure Lösung gab mit Silbernitrat deutliche Chlorwasserstoffreaktion. Mit Rücksicht darauf, daß die Ätzkalischicht Kohlensäure und Salzsäure als solche zurückgehalten hätte, mußte im Schüttelwasser ein Körper enthalten gewesen sein, der erst durch Zersetzung Kohlensäure und Salzsäure liefert, als welcher nur das erwartete Phosgen in Betracht kommt.

Die durch Einwirkung von Ätzkali und Alkohol auf Chloroform eintretende Bildung von Kohlenoxyd, Äthylen und Ameisensäure läßt sich durch die Annahme erklären, daß ein Teil des Chloroforms durch Abspaltung von Chlorwasserstoff in den Körper CCl_2 übergeht, welcher einerseits Kohlenoxyd liefert, andrerseits die Bildung von Äthylen aus Alkohol verursacht. Ein anderer Teil des Chloroforms wird zu Ameisensäure verseift. Bei Bromoform wird man die analoge Zwischenbildung von CBr_2 annehmen dürfen, nur daß hier durch die Lauge Abspaltung von Bromwasserstoff allein, nicht auch Verseifung bewirkt wird, da keine Ameisensäure entsteht.

Der für sich wohl nicht existenzfähige Körper CCl_2 wird im Moment des Entstehens mit Alkohol weiter reagieren und kann als Chlorid einer dem Kohlenoxyd als Anhydrid entsprechenden Säure zwei Reihen von Estern bilden, einerseits den sauren Ester $Cl.C.OC_2H_5$, entsprechend dem Chlorkohlensäureester bei der Einwirkung von $COCl_2$ auf Alkohol, andrerseits bei weiterer Reaktion mit Alkohol den neutralen Ester $C(OC_2H_5)_2$, entsprechend der Bildung von neutralem Kohlensäureester aus Chlorkohlensäureester und Alkohol. Der Ester $Cl.C.OC_2H_5$ zerfällt zu CO und C_2H_5Cl, aus welchem durch Einwirkung der alkoholischen Lauge Äthylen gebildet wird. Die Annahme dieses Zerfalles wird durch den von Wilm und Wischin[1] festgestellten analogen Zerfall des Chlorkohlensäureäthylesters zu Äthylchlorid und Kohlenoxyd nahegelegt. Der neutrale Ester $C(OC_2H_5)_2$ wird verseift, wodurch CO entsteht. Aus dem konstanten Verhältnis von drei Volumen CO zu ein Volumen C_2H_4 muß geschlossen werden, daß bei der Bildung der beiden Ester ein Gleich-

[1] Liebig's Annalen, *147*, p. 152.

gewichtszustand erreicht wird, wenn auf 1 Molekül $Cl.C.(OC_2H_5)$ 2 Moleküle $C(OC_2H_5)_2$ vorhanden sind, woraus neben 1 Molekül oder Volumteil C_2H_4 3 Moleküle oder Volumteile CO entstehen. Da diese Konstanz auch bei Versuchen unter Gegenwart von Wasser festzustellen ist, muß geschlossen werden, daß der Körper CCl_2 selbst dann ausschließlich mit Alkohol reagiert, da andernfalls die Kohlenoxydmenge größer gefunden werden müßte.

Erfolgt die Einwirkung von Chloroform auf Ätzkali in trockenem Zustande oder, wie bei den Versuchen von Thiele und Dent, auf eine wässerige Lösung von Ätzkali, so erfolgt die Umsetzung nach der Gleichung $CCl_2 + 2KOH = = 2KCl + H_2O + CO$. Auch bei Gegenwart von Alkohol tritt partiell eine solche Umsetzung ein, wenn auf 1 Molekül Chloroform weniger als 5 Moleküle Alkohol vorhanden sind.

Die Bildung von Ameisensäure ist als eine getrennt verlaufende Reaktion durch Verseifung anzusehen, im Gegensatze zu der Anschauung von Thiele und Dent, welche die Bildung der Ameisensäure aus dem primär entstandenen Kohlenoxyd annehmen. Unter Bedingungen, welche eine Verseifung begünstigen, wie Wassergehalt der Lauge, geringere Konzentration, langsame Einwirkung, entsteht mehr Ameisensäure, als unter Umständen, die für eine Chlorwasserstoffabspaltung günstig sind. Ferner kann dies aus dem konstanten Verhältnis von $CO : C_2H_4$ geschlossen werden, da für den Fall, daß ein Teil des Kohlenoxyds durch Überführung in Ameisensäure festgehalten wird, unter verschiedenen Bedingungen verschieden große Mengen Ameisensäure gebildet würden und dadurch das Verhältnis der gasförmigen Produkte nicht konstant bleiben könnte.



Über die Zersetzung von Trichlorisopropylalkohol durch wässerige und alkoholische Lauge

von

Dr. **Gustav Moßler.**

Aus dem chemischen Laboratorium des allgemeinen österreichischen Apothekervereines in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Mai 1908.)

Wird Trichlorisopropylalkohol, dem die Formel $CH_3.CH(OH).CCl_3$ zukommt, mit Lauge übergossen, so entsteht nach einiger Zeit von selbst und bei gewöhnlicher Temperatur lebhafte Gasentwicklung, später färbt sich die Flüssigkeit gelb und nimmt einen eigenartigen, obstähnlichen Geruch an. Diese Erscheinung ist bekannt und wird zur Identifizierung des unter dem Namen Isopral arzneilich verwendeten Präparates benützt, jedoch ist über die Natur des entwickelten Gases und die Ursache dessen Entstehung nichts bekannt. Schon Garzarolli,[1] der den Trichlorisopropylalkohol zuerst darstellte, erwähnt die Zersetzlichkeit durch Lauge, ohne aber eine nähere Untersuchung der Zerfallsprodukte vorzunehmen.

Wird die Zersetzung mit wässeriger Lauge in einem geeigneten Apparate vorgenommen, daß das Gas luftfrei erhalten wird, so brennt es mit nicht leuchtender, fahlblauer Flamme. Es wird vollständig von einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung aufgenommen, vorausgesetzt, daß es vorher aus technischen Gründen mit einer gemessenen Luftmenge verdünnt wurde. Beim Einleiten in eine Blutlösung läßt

[1] Liebig's Annalen, 210, p. 77.

sich spektroskopisch der Nachweis der Bildung von Kohlenoxydhämoglobin durch die charakteristischen Absorptionsstreifen und deren Bestehenbleiben nach Zusatz von Schwefelammon nachweisen. Das Gas erscheint damit genügend als Kohlenoxyd charakterisiert. Der bei der Einwirkung der Lauge entstehende eigenartige Geruch und die Verharzung ließ auf Bildung von Aldehyd schließen. Zum Nachweis wurde Trichlorisopropylalkohol in der Weise mit Lauge zersetzt, daß ein durchgeleiteter Luftstrom den gebildeten Aldehyd vor Eintritt der Verharzung möglichst entfernte. Der mit der Luft fortgeführte Aldehyd wurde in Wasser aufgefangen und gab die für einen Aldehyd charakteristischen Reaktionen. Zur näheren Bestimmung, was für ein Aldehyd entstanden war, wurde in schwefelsaurer Lösung oxydiert, die gebildete Säure mit Wasserdampf übergetrieben und das Silbersalz hergestellt.

0·3468 *g* gaben 0·2248 *g* Ag.

In 100 Teilen:

	Berechnet für CH_3COOAg	Gefunden
Ag	64·66	64·83

Daraus ergibt sich, daß Essigsäure gebildet wurde, somit der entstandene Aldehyd Acetaldehyd ist.

Es war die weitere Frage, in welchem Umfange die festgestellte Zersetzung zu Kohlenoxyd und Acetaldehyd erfolgt und ob dabei nicht auch eine andere Umsetzung eintritt. Die Bildung dieser beiden Körper erfolgt offenbar durch Zertrennung des Moleküles und läßt sich aus der entstandenen Menge Kohlenoxyd auch die Aldehydmenge und damit die Größe der nach dieser Richtung hin erfolgenden Zersetzung von Trichlorisopropylalkohol berechnen. Aus der zu Kaliumchlorid übergeführten Chlormenge läßt sich ferner bestimmen, ob die Zersetzung quantitativ erfolgt. Es wurden Versuche mit drei Konzentrationen der einwirkenden Lauge bei gewöhnlicher Temperatur angestellt, und zwar I mit 20prozentiger Kalilauge, II mit 10prozentiger und III mit 5prozentiger Lauge. In der folgenden Zusammenstellung erscheint die angewendete Menge

Trichlorisopropylalkohol angegeben, dann, wieviel davon nach der abgespaltenen Chlormenge umgesetzt wurde, und schließlich, welche Menge Kohlenoxyd dabei entstanden ist.

Eingewogen	Umgesetzt	Kohlenoxyd aus der umgesetzten Menge
I. 0·6001 *g*	0·5019 *g* = 83·6%	67·0 *cm³* = 0·0838 *g* = 97·5%
II. 0·6508 *g*	0·5720 *g* = 87·8%	70·6 *cm³* = 0·0883 *g* = 90·2%
III. 0·4072 *g*	0·3640 *g* = 89·3%	43·4 *cm²* = 0·0543 *g* = 87·1%

Nach dem an Alkali gebundenen Chlor hätte sich ein Teil des Trichlorisopropylalkohols der Umsetzung entzogen. Da aber durch Abtreiben mit Wasserdampf, trotzdem Trichlorisopropylalkohol sehr flüchtig ist, aus dem Reaktionsrückstand kein chlorhältiger Körper entfernt werden kann, dürfte ein Teil in ein Verharzungsprodukt übergeführt werden, welches das Chlor fest gebunden enthält. Es mag hier vorweggenommen werden, daß auch mit alkoholischer Lauge bei längerem Kochen der Chlorgehalt nicht quantitativ an Alkali gebunden wird. Um die Umsetzungsprodukte festzustellen, welche nach der quantitativen Bestimmung neben Kohlenoxyd und Acetaldehyd vorhanden sein müssen, wurde der Zersetzungsrückstand zunächst noch bei alkalischer Reaktion mit Wasserdampf destilliert, um die Hauptmenge der Verharzungsprodukte wegzutreiben, dann nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure weiter destilliert. Das Destillat wurde wieder zuerst alkalisch gemacht und der Wasserdampfbehandlung unterworfen, dann nach dem Ansäuern destilliert und der Vorgang mehrmals wiederholt, um die hartnäckig anhaftenden Verharzungsprodukte möglichst von einer flüchtigen Säure zu trennen. Das so gereinigte Destillat besaß saure Reaktion, reduzierte Silberlösung und schied aus Quecksilberchlorid in essigsaurer Lösung Kalomel ab. Es war somit Ameisensäure entstanden. Eine quantitative Bestimmung erwies sich mit Rücksicht auf die schwierige und verlustreiche Reinigung als undurchführbar, doch war schätzungsweise nur eine sehr geringe Menge Ameisensäure entstanden. Der Rückstand, welcher eine nicht flüchtige Säure enthalten konnte, wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und der Ätherrückstand auf Milchsäure geprüft.

Es konnte nach langwieriger Reinigung von den Verharzungsprodukten das Calciumsalz der Milchsäure hergestellt und an den charakteristischen Krystallen erkannt werden, welche das mikroskopische Bild zeigt. Trotzdem der Nachweis von Ameisensäure und Milchsäure mit 10 *g* Ausgangsmaterial bei Einwirkung von 10prozentiger Lauge versucht wurde, konnte eine nur sehr geringe Menge der beiden Säuren erhalten werden, was mit der verlustreichen Reinigung im Zusammenhang steht.

Nach den erhaltenen Resultaten wird somit Trichlorisopropylalkohol durch wässerige Lauge in weitaus überwiegender Menge zu Kohlenoxyd und Acetaldehyd zersetzt, daneben entsteht in geringerer Menge Ameisensäure und Milchsäure.

Es wäre zu erwarten, daß bei Einwirkung von alkoholischer Lauge die gleichen Zersetzungsprodukte erhalten werden, wenn auch vielleicht in anderen Mengen, doch ist das nur in bedingter Weise der Fall. Läßt man auf Trichlorisopropylalkohol alkoholische Lauge einwirken, so tritt schwache Erwärmung ein, es bildet sich jedoch kein gasförmiges Zersetzungsprodukt, wenn die zugesetzte Flüssigkeitsmenge bei beliebiger Konzentration der Lauge groß genug ist, daß die stattfindende Selbsterwärmung eine gewisse Grenze nicht überschreitet. Führt man den Versuch mit einer relativ geringen Menge einer starken Lauge und einer entsprechend großen Menge Trichlorisopropylalkohol aus, so wird durch die Selbsterwärmung eine geringe Menge Gas gebildet, bei Verwendung von 25 cm^3 20prozentiger alkoholischer Lauge und 3 *g* Substanz wurde in zwei Versuchen 3·2 cm^3 und 4·6 cm^3 Gas erhalten. Wäßrige Lauge hätte nach den früheren Erfahrungen über 330 cm^3 Gas gebildet. Eine etwas größere Menge wird erhalten, wenn die Einwirkung durch Erwärmen unterstützt wird. Dabei verläuft die Reaktion sehr rasch und infolge der momentan frei werdenden Reaktionswärme fast explosiv. Es wurden bei einem solchen Versuch mit denselben Mengen wie früher 22·3 cm^3 Gas erhalten. Wichtig wegen der später angeführten Überlegung ist die Feststellung, daß neben Kohlenoxyd kein Äthylen nachgewiesen werden konnte, da dies eine eventuelle Bildung von Chloroform als Zwischenprodukt ausschließt.

Um die bei Einwirkung alkoholischer Lauge auftretenden Produkte zu untersuchen, wurde eine größere Menge Trichlorisopropylalkohol der Einwirkung von 5prozentiger alkoholischer Lauge unterworfen, wobei auf 1 Molekül $CH_3CH(OH).CCl_3$ 6 Moleküle KOH angewendet wurden. Gasentwicklung fand dabei nicht statt. Trotz des Überschusses an Kali war nach dreitägigem Stehen noch nicht die gesamte Menge Trichlorisopropylalkohol umgesetzt, da das Gemisch deutlichen Geruch nach Trichlorisopropylalkohol besaß und nach dem Abdestillieren des Alkohols im Destillat durch Kochen mit Lauge Chlor aus dem mitgegangenen Trichlorisopropylalkohol abgespalten werden konnte. Das Reaktionsgemisch war durch Verharzung des entstandenen Aldehyds braunrot geworden. Ein Nachweis des Aldehydes wurde hier nicht versucht, da die Reaktion sehr langsam verläuft und der gebildete Aldehyd offenbar sofort verharzt wird. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand in der gleichen Weise auf flüchtige und nicht flüchtige Säuren untersucht, wie dies früher bei Einwirkung wässeriger Lauge beschrieben wurde. Es konnte die Bildung einer sehr großen Menge Ameisensäure festgestellt werden. Eine quantitative Bestimmung war leider auch hier nicht möglich, da zur Bestimmung von Ameisensäure entweder die Oxydation mit Permanganat oder die Bildung von Quecksilberchlorür aus dem Chlorid dient, die beiden Reaktionen aber auch durch Aldehydharz verursacht werden und eine Abtrennung der flüchtigen sauren Bestandteile des Aldehydharzes in einer den quantitativen Erfordernissen entsprechenden Weise unmöglich ist. Aus der großen Menge des erhaltenen Quecksilberchlorürs ist zu schließen, daß in der Hauptreaktion neben Acetaldehyd Ameisensäure gebildet wird, während bei wässeriger Lauge die Reaktion hauptsächlich unter Bildung von Acetaldehyd und Kohlenoxyd verläuft. Als nicht flüchtiges Produkt konnte wieder Milchsäure nachgewiesen werden. Die erhaltene Menge reichte hin, um eine Kalkbestimmung des dargestellten Calciumlaktates durchzuführen. Das Salz wurde nach dem Trocknen bei 100° wasserfrei analysiert.

0·1208 *g* gaben 0·0307 *g* CaO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $(CH_3CH(OH)COO)_2Ca$	Gefunden
CaO	25·68	25·41

Trichlorisopropylalkohol zerfällt demnach durch Einwirkung alkoholischer Lauge der Hauptmenge nach zu Ameisensäure und Acetaldehyd, untergeordnet entsteht Milchsäure. Verläuft die Zersetzung durch Einwirkung von Wärme rasch, so wird eine geringe Menge Kohlenoxyd entwickelt, welche offenbar statt der entsprechenden Menge Ameisensäure gebildet wird.

Die Zersetzung von Trichlorisopropylalkohol ist vom theoretischen Standpunkte bemerkenswert. Entsprechend der Formel $CH_3.CH(OH).CCl_3$ wäre auf den ersten Blick anzunehmen, daß Lauge Milchsäure zu bilden vermag, da der Körper als Chlorid der Ortho-α-oxypropionsäure aufgefaßt werden kann. Eine Zersetzung in diesem Sinne erleidet beispielsweise Acetonchloroform $(CH_3)_2 : C(OH).CCl_3$, indem daraus α-Oxyisobuttersäure entsteht. Die Bildung von Milchsäure findet allerdings statt, aber, wie gezeigt wurde, nur in sehr geringem Maße als Nebenreaktion. Die Spaltung zu Acetaldehyd und Kohlenoxyd beziehungsweise Ameisensäure könnte dadurch erklärt werden, daß Trichlorisopropylalkohol ähnlich wie Chloral zerlegt wird. Wie $CCl_3.CHO$ hydrolytisch zu $CHCl_3$ und CHOOH zerfällt, könnte $CH_3.CH(OH).CCl_3$ in der gleichen Weise $CH_3.CH(OH)_2$ und $CHCl_3$ liefern, wobei dann der Orthoaldehyd Wasser verliert, und aus Chloroform in bekannter Weise Kohlenoxyd und Ameisensäure entstehen könnte. In keinem Falle konnte aber die intermediäre Bildung von Chloroform nachgewiesen werden. Beim Übergießen mit Lauge löst sich der Körper vollständig auf und die Gasentwicklung findet aus der klaren und auch klar bleibenden Lösung statt. Würde Chloroform gebildet werden, so würde dieses bei wässeriger Lauge an einer milchigen Trübung erkenntlich sein, welche bei Chloralhydrat ja sofort eintritt. Auch durch die äußerst empfindliche und die geringsten Spuren von Chloroform anzeigende Isonitrilreaktion ist keine Bildung von Chloroform

nachweisbar. Wird unter Verwendung alkoholischer Lauge bei der Reaktion eine Gasbildung durch Erhitzen gewissermaßen erzwungen, so wird, wie früher angeführt wurde, neben Kohlenoxyd kein Äthylen gebildet. Bei besonders angestellten Versuchen über die Einwirkung alkoholischer Lauge auf Chloroform[1] wurde gefunden, daß neben Kohlenoxyd immer Äthylen entsteht, und zwar in dem merkwürdigen und konstanten Volumverhältnis von 1 Volumen C_2H_4 und 3 Volumen CO. Auch dies beweist, daß Chloroform nicht als Zwischenprodukt angesehen werden kann.

Zur Erklärung des Zerfalles wird man annehmen dürfen, daß der Körper $CH_3.CH(OH).CCl_3$ ähnlich wie Chloroform unter dem Einflusse der Lauge Chlorwasserstoff abspaltet, wobei ein Körper $CH_3.C(OH):CCl_2$ entstehen würde, der sofort unter dem weiteren Einflusse der Lauge die beiden Chloratome gegen Sauerstoff austauscht. Daß ein Zerfall des Körpers $CH_3.C(OH):CCl_2$ etwa zu $CH_3.CHO$ und CCl_2, aus welchem bei weiterer Zersetzung die Entstehung von CO und HCOOH denkbar wäre, eintritt, ist nicht anzunehmen, da eben in der vorstehenden Abhandlung gezeigt wurde, daß die Bildung von CCl_2 zur Entstehung von Äthylen aus Alkohol führt, wonach umgekehrt aus dem Fehlen von Äthylen in dem bei Einwirkung von alkoholischer Lauge unter Erwärmen entstehenden Gase geschlossen werden kann, daß CCl_2 intermediär nicht entsteht. Erst das durch Abspaltung von Chlorwasserstoff und Austausch des Chlors entstandene, seiner Konstitution nach wohl sehr unbeständige Zwischenprodukt $CH_3.C(OH):CO$ wird Acetaldehyd bilden, wobei die Gruppe CO bei Gegenwart von wässeriger Lauge durch einfache Abspaltung zu Kohlenoxyd übergeführt wird. In alkoholischer Lauge findet nicht einfacher Zerfall, sondern hydrolytische Zerlegung statt, wodurch aus $CH_3.C(OH):CO$ neben CH_3CHO statt CO dessen Hydrat HCOOH entsteht. Wahrscheinlich wird unter Zuhilfenahme des Alkohols intermediär der Ameisensäureester gebildet und die Abspaltung der Gruppe CO als Ameisensäure statt des einfachen Zerfalles unter Bildung von Kohlenoxyd

[1] Siehe die vorhergehende Mitteilung.

durch den Einfluß des Alkohols bedingt. Eine Stütze findet diese Erklärung in dem von Kekulé[1] geführten Nachweise, daß aus alkoholischer Lauge und Chloral Chloroform neben Ameisensäureäthylester gebildet wird, wobei der Zerfall von $CCl_3.CHO$ unter Aufnahme von Alkohol zu $CHCl_3$ und $HCOOC_2H_5$ stattfindet. Wird die Reaktion mit alkoholischer Lauge durch Erwärmen zu raschem Verlauf gezwungen, so wird man annehmen dürfen, daß neben der durch Hydrolyse gebildeten Ameisensäure eine geringe Menge Kohlenoxyd durch einfachen Zerfall entsteht.

---

[1] Liebig's Annalen, 119, p. 188.

Über Kondensationsprodukte des Acetaldehyds aus der sechsten und zehnten Kohlenstoffreihe

von

S. Zeisel und **Béla v. Bittó.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Mai 1908).

Über »höhere« Kondensationsprodukte des Acetaldehyds bestimmter Zusammensetzung liegen bloß von Kekulé[1] einige dürftige Angaben vor. Er hat behufs Darstellung von Crotonaldehyd Acetaldehyd mit Zinkchlorid kondensiert und den höher siedenden Anteil der mit Wasserdampf flüchtigen Produkte bei gewöhnlichem Drucke der fraktionierten Destillation unterworfen. So ist ihm in anscheinend unvollkommener Weise die Abscheidung einer ungefähr bei 172° C. siedenden Verbindung geglückt, welche beiläufig nach C_6H_8O zusammengesetzt war, sowie einer zweiten annähernd konstant siedenden, deren Zusammensetzung etwa der Formel $C_8H_{10}O$ entsprach. Die erste von den beiden Substanzen sah er auch aus der Einwirkung von Chlorzink auf ein Gemenge von Acet- und Crotonaldehyd hervorgehen. Sie lieferte an der Luft ein krystallisiertes Oxydationsprodukt, mit Silberoxyd ein Salz $C_6H_7O_2Ag$ und ließ sich gegen die Erwartung Kekulé's durch wasserentziehende Mittel nicht in Benzol überführen. Zu einer eingehenden Untersuchung reichte die zur Verfügung stehende Menge der Substanzen nicht aus. Diese Mitteilung ist entsprechend ihrem episodischen Charakter bis auf den angeführten Siedepunkt nirgends zahlenmäßig belegt.

---

[1] Ann. d. Chem. u. Pharm., *162* (1872), 105 bis 107.

An diese älteren Beobachtungen Kekulé's knüpfen nun die unserigen an,[1] welche, an reichlicherem Material angestellt, wesentlich weiter gehen konnten. Es ist uns möglich geworden, nicht nur die Existenz der oben erwähnten Verbindung C_6H_8O zu bestätigen, sondern auch eine sie begleitende isomere Substanz aufzufinden. Beide haben sich als Aldehyde mit je zwei Äthylenbindungen erwiesen. Ihre Siedepunkte stehen so weit voneinander ab — bei gewöhnlichem Drucke etwa 30° C. —, daß man ohne Gefahr eines Irrtums Kernisomerie annehmen darf. Weitere Vermutungen über die chemische Struktur der beiden doppelt ungesättigten Aldehyde würden sich durch das hier vorzulegende experimentelle Material kaum genügend rechtfertigen lassen. Sie können vorläufig um so eher unterbleiben, als in jüngster Zeit im Wege der Hydrierung der Verbindungen sichere Anhaltspunkte zur Beurteilung ihrer Konstitution gewonnen worden sind. Über diesen Teil der Untersuchung wird binnen kurzem gesondert berichtet werden.

Indem wir den von Kekulé beiseite gelassenen, mit Wasserdampf nicht flüchtigen Anteil der Kondensationsprodukte des Acetaldehyds unter vermindertem Drucke fraktioniert destillierten, vermochten wir festzustellen, daß er, abgesehen von rückbleibendem Harz, vorwiegend aus einer nach $C_{10}H_{14}O_2$ zusammengesetzten Substanz besteht. Diese enthält eines ihrer Sauerstoffatome als Aldehydrest CHO, das andere bestimmt nicht als Hydroxyl, sondern wohl nur als »Brückensauerstoff«.

Kekulé's $C_8H_{10}O$, der Zusammensetzung nach ein kondensierter Crotonaldehyd, war in unserem Ausgangsmaterial nicht aufzufinden. Es ist immerhin denkbar, daß uns dieses Kondensationsprodukt untergekommen wäre, wenn wir wie Kekulé uns als kondensierenden Mittels des Zinkchlorids an Stelle des von uns verwendeten Natriumacetats bedient hätten.

---

[1] Die vorliegende Untersuchung wurde 1888 in dem damals von Adolf Lieben geleiteten II. chemischen Laboratorium der Universität in Wien durchgeführt und der Inauguraldissertation des zweiten von uns, welche im Manuskript vorgelegt wurde, zugrunde gelegt. Die Veröffentlichung wurde verschoben, bis eine erfolgreiche Weiterführung der Arbeit ermöglicht wäre. Dieser Zeitpunkt ist nun erst gekommen. Für die Veröffentlichung wurden die alten Beobachtungen hie und da ergänzt.

Gerade an die Kondensation des Crotonaldehyds knüpft sich ein besonderes Interesse. Bei einiger Überlegung wird man finden, daß die insbesondere durch Lieben[1] und seine Schule bekannt gewordenen Regeln für die Kondensation der Aldehyde auf den Crotonaldehyd und dessen Analoge für den Fall der Kondensation mit sich selbst oder mit gleichartigen Aldehyden nicht ohneweiters angewendet werden können. Denn das α-Wasserstoffatom der Atomgruppe $—HC{=}CH—CHO$ ist, weil an ein doppelt gebundenes Kohlenstoffatom gebunden, gewiß bezüglich seiner Beweglichkeit nicht vergleichbar mit den Wasserstoffatomen der Gruppen $—CH_2—CHO$ oder $\equiv C\diagdown$ $\equiv C\diagup$ $CH—CHO$ in den gesättigten Aldehyden der aliphatischen Reihe, und doch hat man, ohne daß spezielle Studien darüber vorlägen, den Eindruck, daß Akrolein und Crotonaldehyd der Kondensation mit sich selbst sehr zugänglich seien.[2] Es besteht daher die Absicht, die Kondensation des Crotonaldehyds zu verfolgen. Das Akrolein dürfte sich für derartige Untersuchungen weniger eignen, weil sich ohne Zweifel seine eminente Polymerisationsfähigkeit störend geltend machen wird.

Unser **Ausgangsmaterial** war im Lieben'schen Laboratorium im Laufe von Jahren teils von einem von uns, teils von einer Anzahl von Studenten gelegentlich wiederholter Darstellungen von Crotonaldehyd als Nebenprodukt gewonnen und von ersterem gesammelt worden. Als Kondensationsmittel wurde, wie schon oben bemerkt, immer Natriumacetat — 1 Volum von bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter wässeriger Lösung des krystallisierten Salzes auf 10 Volumina Aldehyd — verwendet. Im übrigen war jedoch die Arbeitsweise nicht immer die gleiche. Bei den ersten Darstellungen wurde bis zu 40 Stunden auf 100° C., bei späteren, um die Ausbeute an Crotonaldehyd

---

[1] Monatshefte für Chemie, *22* (1901), 289.

[2] Hingegen scheinen Aldehyde mit der Gruppe $=C=C\diagdown^{C\equiv}_{CHO}$ wie etwa Tiglinaldehyd und Methyläthylakrolein zu Kondensationen im angedeuteten Sinne wenig befähigt zu sein.

möglichst zu erhöhen, bis zu 36 Stunden bloß auf 95 bis 97° erhitzt.[1] Die nach Gewinnung des Crotonaldehyds abfallenden Nebenprodukte gleicher Art, die mit Wasserdampf flüchtigen einerseits und die nach den Wasserdampfdestillationen verbleibenden Rückstände andrerseits, wurden trotz der Ungleichheit der einzelnen Darstellungen vereinigt. Schon aus diesem Grunde sind die nachstehenden Daten nicht als richtige Ausbeuteangaben anzusehen. Überdies sind bei einzelnen Darstellungen Verluste vorgekommen, welche nicht immer in Evidenz gehalten werden konnten.

Das Material, über welches wir verfügten, entstammte etwa 5 *kg* Acetaldehyd und bestand aus 400 cm^3 eines braunen, ziemlich beweglichen Öls von crotonaldehydartigem, jedoch schwächerem Geruche *(A)*, welches mit dem Crotonaldehyd übergetrieben worden und bei der Fraktionierung desselben als oberhalb 120° siedender Destillationsrückstand beiseite gestellt worden war, und einer etwas größeren Menge eines gleichfalls braunen, dicken und schweren, mit Wasserdampf nicht flüchtigen Öls *(B)*.

Obwohl bei der Gewinnung dieser Produkte der Luftsauerstoff soviel wie möglich durch Kohlendioxyd ferngehalten worden war und obzwar die oben erwähnten beiden Produkte während ihrer mehrjährigen Aufbewahrung unter hermetischem Verschluß teils in zugeschmolzenen, teils in sorgfältig versiegelten Flaschen gestanden waren, erwiesen sie sich, als wir unsere Arbeit begannen, zwar nicht stark, doch merklich oxydiert.

Behufs weiterer **Verarbeitung** wurden daher beide Anteile zunächst entsäuert. Bei *A* geschah dies durch anhaltendes Schütteln mit einer dünnen Aufschlämmung von gefälltem Baryumcarbonat, bei *B* nach vorheriger Verdünnung des dicken Liquidums mit Äther in gleicher Weise mittels Calciumcarbonat.[2] Der Entsäuerung folgte eine wiederholte Waschung mit Wasser und bei *A* eine abermalige Destillation mit Wasserdampf nebst

---

[1] Vgl. hierzu A. Lieben, Monatshefte für Chemie, *13* (1892), 516 bis 518.

[2] Daß in beiden Fällen verschiedene Carbonate verwendet wurden, beruht auf einem Zufall.

Abscheidung des gelösten Ölanteiles aus der wässerigen Destillatschicht durch eine Reihe von Halbdestillationen. Dabei wurden aus *A* nur mehr 145 *g* wasserdampfflüchtiges Produkt erhalten. Der Rest war verharzt. Beide Anteile wurden gesondert, *B* nach vorheriger Entfernung des Äthers, unter stark vermindertem Drucke so oft fraktioniert destilliert, als noch eine wesentliche Änderung der Menge an den einzelnen Fraktionen wahrzunehmen war. Behufs Trocknung war zuvor *A* unter stark vermindertem Drucke bei durchgehendem Kapillarstrom von Kohlendioxyd genügend lang bis auf 50° C., *B* in gleicher Weise auf 100° C. erwärmt worden. Der im ersten Falle auftretende feuchte Vorlauf bestand zum größten Teile aus Crotonaldehyd und blieb aus diesem Grunde bei der weiteren Arbeit unberücksichtigt, im zweiten Falle konnte er wegen seiner Geringfügigkeit vernachlässigt werden. Die Anwendung von Chlorcalcium als Trockenmittel wurde wegen Verharzungsgefahr auf diese Weise umgangen. Bei allen Operationen wurden die Gefäße nach Möglichkeit mit — wo es nötig war, getrocknetem — Kohlendioxyd gefüllt gehalten, während der Vakuumdestillationen durch die siedende Substanz mittels der bekannten Kapillare Kohlendioxyd gesaugt und für luftdichte Verschlüsse gesorgt. Trotz aller peinlichst eingehaltenen Vorsichtsmaßregeln war, wie sich weiter unten zeigen wird, Oxydation nicht ganz zu vermeiden gewesen. Die ganz besonders langwierige Fraktionierung bei einem Drucke von 24 bis 26 *mm* gestaltete sich teils wegen Verflüchtigung, teils wegen Verharzung recht verlustreich.[1]

Aus *A* wurden schließlich zwei Hauptfraktionen erhalten, von welchen die eine unter dem soeben angeführten Drucke zwischen 55 und 60°, die andere bei gleichem Drucke zwischen 75 und 80° C. überging. Die übrigen in Intervallen von 5° aufgefangenen Fraktionen waren meist sehr klein, nur die unmittelbar an die Hauptfraktionen angrenzenden etwas größer. Insbesondere muß hervorgehoben werden, daß auch die zwischen

[1] Die exzessive Kühlung der Vorlage mit Kohlendioxydbrei war zur Zeit der Durchführung unserer Arbeit noch zu kostspielig und die Anwendung von flüssiger Luft noch nicht ermöglicht.

60 und 75° liegenden drei Fraktionen schließlich in ihrer Menge so stark reduziert waren, daß die Hauptfraktionen genügend scharf voneinander getrennt erschienen.

Aus *B* wurde bei der fraktionierten Destillation unter einem Drucke von 16·5 *mm* neben dem harzartigen Rückstand im Betrag von etwa einem Fünftel der Gesamtmenge im wesentlichen bloß eine Substanz gewonnen, welche sich in zwei großen Fraktionen zwischen 160 und 165° C. sowie zwischen 165 und 175° C. ansammelte, während sich geringe Mengen begleitender Stoffe auf eine Anzahl kleiner Fraktionen verteilte. Nach vorgenommener Entsäuerung und abermaliger Trocknung gingen beide Hauptfraktionen bei einem Drucke von 16·5 *mm* zwischen 159 und 163° über, waren somit identisch. Die Isolierung dieses Anteils war teils wegen der geringeren Flüchtigkeit, teils wegen geringerer Neigung zur Verharzung, endlich wegen der nicht so oft wiederholten Destillationen weniger verlustreich als die vorher besprochenen flüchtigeren Kondensationsprodukte.

Die Fraktion vom Siedepunkt 55 bis 60° bei 24 bis 26 *mm*, ein hellgelbes Öl, leichter als Wasser, von anfangs unangenehmem, später blumigem Geruche, wurde unmittelbar nach der letzten Destillation für die Analyse in Glasröhrchen eingeschmolzen. Die Verbrennung erfolgte wie alle nachfolgenden in beiderseits offenem Rohre mit gekörntem Bleichromat.

I. 0·196 *g* Substanz gaben 0·5312 *g* CO_2 und 0·146 *g* H_2O.
II. 0·1711 *g* Substanz gaben 0·4642 *g* CO_2 und 0·1237 *g* H_7O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C_6H_8O
	I	II	
C	73·91	73·99	75·00
H	8·27	8·03	8·33

Die Analyse deutet somit unverkennbar auf die Formel C_6H_8O, zeigt jedoch einen etwas höheren Sauerstoffgehalt an, als diese verlangt. Die Substanz wurde daher abermals in bereits beschriebener Weise mittels Calciumcarbonat entsäuert, getrocknet und diesmal bei gewöhnlichem Drucke destilliert.

Sie ging unter Rücklassung von etwas Harz zwischen 141 und 143° (unkorr.) über. Bei diesen Operationen wurde der Luftsauerstoff tunlichst ferngehalten. Unmittelbar darauf entnommene Proben ergaben:

I. 0·1928 *g* Substanz 0·5291 *g* CO_2 und 0·1454 *g* H_2O.
II. 0·2683 *g* Substanz 0·7351 *g* CO_2 und 0·2028 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C_6H_8O
	I	II	
C	74·84	74·72	75·00
H	8·35	8·38	8·33

Die Verbindung zeigt demnach jene Zusammensetzung, welche Kekulé seinem bei 172° siedenden Kondensationsprodukt aus Acetaldehyd zugewiesen hat, ist jedoch zufolge ihres etwa 30° tiefer liegenden Siedepunktes damit nicht identisch.

Unser Produkt oxydierte sich leicht an der Luft unter Bildung saurer Stoffe und eines indifferenten Harzes, reduzierte ammoniakalische Silberlösung unter Abscheidung eines Silberspiegels, gab, den Reaktionen von v. Bittó[1] unterworfen, mit Nitrogrussidnatrium und auch mit *m*-Dinitrobenzol Rotfärbung, bewirkte Violettfärbung einer frischbereiteten Lösung von fuchsinschwefliger Säure und löste sich in einer Lösung von Natriumbisulfit. Aus letzterer konnte durch Zusatz von Natriumcarbonat und Erwärmen die ursprüngliche Substanz nicht mehr regeneriert werden.

Die Verbindung bildete unzweifelhaft sowohl ein Oxim als auch ein Phenylhydrazon. Aber das eine wie das andere schien sehr leicht veränderlich, vielleicht autoxydabel zu sein.

Zur Darstellung des *Oxims* wurde das Kondensationsprodukt mit dem Anderthalbfachen der berechneten Menge von Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat, letztere in wässeriger Lösung, geschüttelt. Dabei löste sich das Öl bald klar auf, während der ihm eigentümliche Geruch verschwand. Der Lösung wurde durch Äther eine stickstoffhaltige Substanz entzogen, welche nach Verdunsten des Lösungsmittels als dickliches Öl zurückblieb. Die

[1] Ann. d. Chem., *267* (1892), 376; ibid. *269* (1892), 379; Zeitschr. f. analyt. Chem. *33* (1894), 374.

60 und 75° liegenden drei Fraktionen schließlich in ihrer Menge so stark reduziert waren, daß die Hauptfraktionen genügend scharf voneinander getrennt erschienen.

Aus *B* wurde bei der fraktionierten Destillation unter einem Drucke von 16·5 *mm* neben dem harzartigen Rückstand im Betrag von etwa einem Fünftel der Gesamtmenge im wesentlichen bloß eine Substanz gewonnen, welche sich in zwei großen Fraktionen zwischen 160 und 165° C. sowie zwischen 165 und 175° C. ansammelte, während sich geringe Mengen begleitender Stoffe auf eine Anzahl kleiner Fraktionen verteilte. Nach vorgenommener Entsäuerung und abermaliger Trocknung gingen beide Hauptfraktionen bei einem Drucke von 16·5 *mm* zwischen 159 und 163° über, waren somit identisch. Die Isolierung dieses Anteils war teils wegen der geringeren Flüchtigkeit, teils wegen geringerer Neigung zur Verharzung, endlich wegen der nicht so oft wiederholten Destillationen weniger verlustreich als die vorher besprochenen flüchtigeren Kondensationsprodukte.

Die Fraktion vom Siedepunkt 55 bis 60° bei 24 bis 26 *mm*, ein hellgelbes Öl, leichter als Wasser, von anfangs unangenehmem, später blumigem Geruche, wurde unmittelbar nach der letzten Destillation für die Analyse in Glasröhrchen eingeschmolzen. Die Verbrennung erfolgte wie alle nachfolgenden in beiderseits offenem Rohre mit gekörntem Bleichromat.

I. 0·196 *g* Substanz gaben 0·5312 *g* CO_2 und 0·146 *g* H_2O.
II. 0·1711 *g* Substanz gaben 0·4642 *g* CO_2 und 0·1237 *g* H_7O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C_6H_8O
	I	II	
C	73·91	73·99	75·00
H	8·27	8·03	8·33

Die Analyse deutet somit unverkennbar auf die Formel C_6H_8O, zeigt jedoch einen etwas höheren Sauerstoffgehalt an, als diese verlangt. Die Substanz wurde daher abermals in bereits beschriebener Weise mittels Calciumcarbonat entsäuert, getrocknet und diesmal bei gewöhnlichem Drucke destilliert.

Sie ging unter Rücklassung von etwas Harz zwischen 141 und 143° (unkorr.) über. Bei diesen Operationen wurde der Luftsauerstoff tunlichst ferngehalten. Unmittelbar darauf entnommene Proben ergaben:

I. 0·1928 *g* Substanz 0·5291 *g* CO_2 und 0·1454 *g* H_2O.
II. 0·2683 *g* Substanz 0·7351 *g* CO_2 und 0·2028 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C_6H_8O
	I	II	
C	74·84	74·72	75·00
H	8·35	8·38	8·33

Die Verbindung zeigt demnach jene Zusammensetzung, welche Kekulé seinem bei 172° siedenden Kondensationsprodukt aus Acetaldehyd zugewiesen hat, ist jedoch zufolge ihres etwa 30° tiefer liegenden Siedepunktes damit nicht identisch.

Unser Produkt oxydierte sich leicht an der Luft unter Bildung saurer Stoffe und eines indifferenten Harzes, reduzierte ammoniakalische Silberlösung unter Abscheidung eines Silberspiegels, gab, den Reaktionen von v. Bittó[1] unterworfen, mit Nitrogrussidnatrium und auch mit *m*-Dinitrobenzol Rotfärbung, bewirkte Violettfärbung einer frischbereiteten Lösung von fuchsinschwefliger Säure und löste sich in einer Lösung von Natriumbisulfit. Aus letzterer konnte durch Zusatz von Natriumcarbonat und Erwärmen die ursprüngliche Substanz nicht mehr regeneriert werden.

Die Verbindung bildete unzweifelhaft sowohl ein Oxim als auch ein Phenylhydrazon. Aber das eine wie das andere schien sehr leicht veränderlich, vielleicht autoxydabel zu sein.

Zur Darstellung des *Oxims* wurde das Kondensationsprodukt mit dem Anderthalbfachen der berechneten Menge von Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat, letztere in wässeriger Lösung, geschüttelt. Dabei löste sich das Öl bald klar auf, während der ihm eigentümliche Geruch verschwand. Der Lösung wurde durch Äther eine stickstoffhaltige Substanz entzogen, welche nach Verdunsten des Lösungsmittels als dickliches Öl zurückblieb. Die

[1] Ann. d. Chem., *267* (1892), 376; ibid. *269* (1892), 379; Zeitschr. f. analyt. Chem. *33* (1894), 374.

Analyse dieses Produktes ergab Zahlen, welche den für das Oxim C_6H_8NOH berechneten in wenig befriedigender Weise nahekamen.

Zur Gewinnung eines *Phenylhydrazons* wurde eine Eisessiglösung des Kondensationsproduktes mit einer ebensolchen von Phenylhydrazin im Verhältnis ihrer Molekulargewichte vermengt, wobei merkliche Erwärmung eintrat. Nach einigem Stehen wurde das Reaktionsprodukt durch Wasser als Öl gefällt, welches beim Schütteln mit Äther in diesen überging. Die ätherische Lösung wurde behufs Entfernung von Essigsäure mit Sodalösung geschüttelt, mit Wasser gewaschen, von der Hauptmenge des Äthers befreit und über Schwefelsäure und Paraffin gestellt. Der trockene Rückstand, ein weiches braunes Harz, in welchem Stickstoff nachgewiesen wurde, ergab bei der Analyse 69·32% C und 6·87% H, während das erwartete Hydrazon $C_{12}H_{14}N_2$ 77·42% C und 7·53% H verlangt. Es scheint auch hier das ursprüngliche Produkt nachträglich durch Oxydation verändert worden zu sein. $C_{12}H_{14}N_2O_2$ würde 66·00% C und 6·41% H erfordern.

Zur Prüfung des *Halogenadditionsvermögens* wurde I. eine gewogene Menge der Substanz unter Eiskühlung und Schütteln aus einer mit kapillarem Rohre versehenen Pipette bis eben zur bleibenden Gelbfärbung mit Brom versetzt und durch neuerliche Wägung die Menge des aufgenommenen Broms bestimmt, II. verfahren wie bei I, die Substanz jedoch vor dem Zusatz von Brom in einer gewogenen Menge Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Beim Versuch I trat bereits nach Zusatz des dritten Tröpfchens Brom eine bräunliche Färbung auf, welche die Erkennung des Endpunktes der Reaktion etwas erschwerte. Erst nach längerem Stehen des Bromproduktes des Versuches I in verschlossenem Glase war beim Lüften des Stöpsels und Anhauchen der Mündung des Gefäßes ein leichter Bromwasserstoffnebel wahrzunehmen. Bei II blieb die Bräunung und während mehrerer Stunden auch die nachträgliche Abspaltung von Bromwasserstoff aus.

I. 0·6081 *g* Substanz nahmen 1·833 *g* Brom oder 1 Mol. C_6H_8O 1·81 Mol. Brom auf.

II. 0·4852 *g* Substanz, gelöst in 2·302 *g* Tetrachlorkohlenstoff, nahmen bis zum scharfen Endpunkt 1·4746 *g* oder 1 Mol. C_6H_8O 1·82 Mol. Brom auf.

Unter Berücksichtigung der Fehler der angewandten Methode darf aus beiden Versuchen geschlossen werden, daß sich die Addition im Sinne der Gleichung $C_6H_8O + 2Br_2 = C_6H_8Br_4O$ vollzogen habe.

Durch Kaliumpermanganat in saurer wie auch in neutraler Lösung, ebenso durch die übliche Chromat-Schwefelsäuremischung wurde das Produkt in ein indifferentes Harz übergeführt, während nebenher nur minimale Mengen von flüchtigen und von nichtkrystallisierenden fixen Säuren auftraten, welche nicht näher untersucht wurden.

Etwas genauer wurden die Produkte der *Oxydation* des vorliegenden C_6H_8O *mit freiem Sauerstoff* untersucht. Die Oxydation wurde ähnlich durchgeführt, wie dies Lieben und Zeisel[1] beim Methyläthylakrolein getan haben. Auch hier war das Hauptprodukt ein indifferentes Harz neben flüchtiger und fixer Säure. Die flüchtige Säure bestand ausschließlich aus Ameisensäure. Mit dem durch das Kondensationsprodukt hindurchgegangenen Sauerstoff entwich reichlich Kohlendioxyd. Die Untersuchung des Harzes und der nichtflüchtigen Säuren verlief ohne positives Ergebnis.

Nach dem Verschwinden des Geruches der ursprünglichen Substanz wurde das Gemenge der entstandenen Oxydationsprodukte mit einer Aufschlämmung von gefälltem Calciumcarbonat bis zum Verschwinden der sauren Reaktion digeriert, sodann mit Äther ausgeschüttelt. Dieser hinterließ als Verdunstungsrückstand das oben erwähnte Harz. Es enthielt vakuumtrocken 67·72% C und 7·14% H, etwa dem Ausdruck $C_{11}H_{14}O_3$ entsprechend, ein Befund, der vorläufig nicht weiter zu diskutieren ist. Die vom überschüssigen Calciumcarbonat abfiltrierte Salzlösung wurde vom Äther befreit und mit einer zur genauen Ausfällung des Calciums eben hinreichenden Menge Oxalsäure versetzt. Das Filtrat von Calciumoxalat wurde wiederholt unter Erneuerung des abdestillierten Wassers aus dem Ölbade bis fast zur Trockene destilliert, das saure Destillat am Rückflußkühler mit Silberoxyd gekocht. Dabei schied sich — teilweise als Spiegel — metallisches Silber aus, während Kohlendioxydbildung nachgewiesen werden konnte. Im Filtrat von Silber und von überschüssigem Silberoxyd wurden nur Spuren von Silber vorgefunden. Die im Destillationsrückstande verbliebenen fixen Säuren lösten sich zum Teil in Äther. Sowohl der ätherlösliche als auch der in Äther unlösliche Anteil war amorph, ebenso die aus beiden Fraktionen dargestellten Calciumsalze. Bei 100° C. getrocknet, enthielt das Calciumsalz der ätherlöslichen Säure 51·16% C, 4·99% H und 7·13% Ca, das der ätherunlöslichen 44·75% C, 4·6% H und 9·66% Ca. Diese Zusammensetzung der Calciumsalze läßt keine einfache Beziehung zu deren Muttersubstanz erkennen.

Die Fraktion vom Siedepunkte 75 bis 80° bei 24 bis 26 *mm*, äußerlich und auch im Geruche der soeben bespro-

[1] Monatshefte für Chemie, *4* (1883), 10.

chenen flüchtigeren ähnlich, jedoch ohne den blumigen Nachgeruch, ergab, unmittelbar nach der letzten Destillation in Glasröhrchen eingeschmolzen, bei der Elementaranalyse nachstehende Werte:

I. 0·2602 *g* Substanz 0·7046 *g* CO_2 und 0·1903 *g* H_2O.
II. 0·2607 *g* Substanz 0·7075 *g* CO_2 und 0·1954 *g* H_2O.

Somit in 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C_6H_8O
	I	II	
C	73·85	74·00	75·00
H	8·12	8·33	8·33

Nach der in bereits beschriebener Weise vorgenommenen Entsäuerung, Trocknung und Destillation, letztere im Vakuum, wurden bei der Analyse Zahlen erhalten, welche sich den für C_6H_8O berechneten noch mehr annäherten.

I 0·2275 *g* Substanz gaben 0·6204 *g* CO_2 und 0·1700 *g* H_2O.
II. 0·2674 *g* Substanz gaben 0·7300 *g* CO_2 und 0·1982 *g* H_2O.

Somit in 100 Teilen

	Gefunden		Berechnet für C_6H_8O
	I	II	
C	74·39	74·45	75·00
H	8·30	8·24	8·33

Das Produkt wurde nicht bei gewöhnlichem Drucke destilliert. Mittels des Satzes von der Konstanz des Verhältnisses der zu gleichen Drucken gehörigen absoluten Siedetemperaturen chemisch nahestehender Stoffe[1] würde sich aus den früher angegebenen Siedepunkten des flüchtigeren Isomeren bei 24 *mm* und bei gewöhnlichem Drucke und aus dem Siedepunkte der jetzt in Rede stehenden Verbindung bei 24 *mm* für

[1] R. Tandler, Lieben-Festschrift 1906, 119; in die Rechnung wurden für das flüchtigere Kondensationsprodukt die Siedepunkte 273+57·5 = 330·5 und 273+142 = 415, für das weniger flüchtige 77·5+273 = 350·5 eingesetzt und so als absoluter Siedepunkt für letzteres 441·3° erhalten, d. i. in gewöhnlicher Zählung 168·3° C.

letztere unter gewöhnlichem Drucke ein Siedepunkt von ungefähr 170° C. ergeben. Die Substanz zeigt somit nicht nur dieselbe Zusammensetzung, sondern auch den gleichen Grad der Flüchtigkeit wie Kekulé's C_6H_8O und darf damit wohl als identisch angesehen werden.

Gegen ammoniakalische Silberlösung, fuchsinschweflige Säure, alkalische Nitroprussidnatrium- und *m*-Nitrobenzollösung und gegen Natriumbisulfit verhielt sich das höher siedende C_6H_8O wie sein früher beschriebenes Isomeres, gegen Hydroxylamin und gegen Phenylhydrazin jedoch insofern verschieden, als es mit diesen krystallisierte Verbindungen lieferte. Aber das *Oxim* und das *Phenylhydrazon* waren auch in diesem Falle so leicht veränderlich, daß ein befriedigender analytischer Beweis für ihre Bildung nicht zu erbringen war.

Die krystallinische, mit etwas hellgelbem Harze vermengte Abscheidung, welche erfolgte, als das hochsiedende C_6H_8O in oben beschriebener Weise mit wässeriger Hydroxylaminlösung umgesetzt wurde, zeigte nach Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen auf der Tonplatte einen unscharfen Schmelzpunkt zwischen 92 und 102° C. In diesem Zustand enthielt das Präparat vakuumtrocken 63·56% C und 8·20% H, während die Formel des Oxims C_6H_8NOH 64·86% C und 7·02% H erfordert. Beim Behandeln mit heißem absoluten Alkohol blieb das erwähnte Harz ungelöst. Das Filtrat wurde mit etwas Wasser versetzt und der Krystallisation überlassen. So wurde sechsmal verfahren. Nach dem vierten Umkrystallisieren lag der Schmelzpunkt bei 150·5° C., nach dem sechsten bei 155·5° C. Dabei verringerte sich die Menge des krystallinischen Produktes fortwährend, ohne daß es gelang, aus dessen Mutterlauge etwas Brauchbares abzuscheiden.

Bei einer zweiten Darstellung wurden die Krystalle — ohne besseren Erfolg — viermal aus Alkohol und darauf zweimal aus Benzol umkrystallisiert. Die Substanz schmolz nun unscharf bei 117° C. und enthielt 62·39% C, 7·66% H. Bei weiterem Umkrystallisieren nahm der Kohlenstoffgehalt, wenn auch langsam, doch merklich ab. Als der Schmelzpunkt 150·5° erreicht war, betrug er 62·00% neben 7·70% H und die bei 155·5° C. schmelzende Substanz enthielt 61·80% C und 7·6% H. Man kann die beschriebene Änderung der Zusammensetzung des Produktes als Oxydationserscheinung auffassen.

Als die Lösung des höher siedenden C_6H_8O in Eisessig mit einer ebensolchen von Phenylhydrazin in dem für die Entstehung eines Phenylhydrazons geeigneten Mengenverhältnisse zusammengebracht wurde, entstand eine reichliche, durchaus krystallinische, aus hellgelben Nadeln bestehende Fällung, welche bereits während des Absaugens und während des Waschens mit 50prozentiger Essigsäure dunkler wurde und beim Versuch, sie aus verdünntem Alkohol umzukrystallisieren, vollständig verharzte. Das Harz enthielt Stickstoff. Auf seine quantitative Analyse wurde verzichtet.

Die Addition von Brom verlief ohne jede Störung und führte, in beschriebener Weise unter Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel durchgeführt, unzweideutig zur Bildung eines Produktes $C_6H_8Br_4O$.

0·5997 *g* Substanz nahmen ohne sichtbare Entwicklung von HBr 1·8638 *g* Brom auf oder 1 Mol. C_6H_8O 1·86 Mol. Brom.

Das Verhalten der Substanz gegen Oxydationsmittel konnte aus Mangel an Material nicht mehr untersucht werden.

Die Fraktion vom Siedepunkte 159 bis 163° C. bei 16·5 *mm* Druck, ein gelbes Öl von schwachem, etwa an Koniferenharz erinnerndem Geruche, schwerer als Wasser, in der Konsistenz sich dem Olivenöle nähernd, an der Luft allmählich verharzend, lieferte bei der Elementaranalyse Zahlen, welche zur einfachsten Formel C_5H_7O führen. Dieser Ausdruck ist jedoch wegen der unpaaren Zahl der Wasserstoffatome und mit Rücksicht auf die Art der Entstehung der Substanz aus Acetaldehyd, somit auch wegen der ungeraden Zahl der Kohlenstoffatome, endlich wegen des hohen Siedepunktes mindestens zu verdoppeln, um eine annehmbare Molekularformel zu geben. Das Ergebnis einer kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung steht — im Zusammenhange mit den übrigen soeben angeführten Umständen — mit der Formel $C_{10}H_{14}O_2$ in genügendem Einklange.

I. 0·2302 *g* Substanz gaben 0·6134 *g* CO_2 und 0·1651 *g* H_2O.
II. 0·2899 *g* Substanz gaben 0·7753 *g* CO_2 und 0·2129 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2$
	I	II	
C	72·67	72·94	72·23
H	7·97	8·15	8·52

Für die Bestimmung des Molekulargewichtes wurde als Lösungsmittel Äthylenbromid mit der Konstante 117·9° C. verwendet. In 39·23 *g* des Bromids wurden 0·3151, 0·8751, 1·1876 *g* und ein andermal in 47·36, 0·168, 0·399 *g* Substanz gelöst und hierbei in gleicher Reihenfolge die Gefrierpunktserniedrigungen 0·504, 1·206, 1·662, 0·354 und 0·842° C.

beobachtet. Daraus ergeben sich für das Molekulargewicht die Werte 187, 217, 215, 186, 193, welchen als berechnete Molekulargröße der Betrag 166 gegenübersteht. Die aus den verdünnteren Lösungen sich ergebenden Zahlen stellen es somit außer Zweifel, daß dem Produkte die Molekularformel $C_{10}H_{14}O_2$ zukomme.

Das Verhalten dieses Kondensationsproduktes gegen ammoniakalische Silberlösung, fuchsin-schweflige Säure und die Reaganzien v. Bittó's glich dem der beiden C_6H_8O. Mit Natriumbisulfit lieferte es ein krystallisiertes an der Luft zerfließliches Additionsprodukt, aus welchem es unmittelbar nach dessen Entstehung durch Natriumcarbonat regeneriert werden konnte. Als eine Probe der Natriumbisulfitverbindung im Vakuum getrocknet worden war, hatte sie ihre Zerfließlichkeit verloren und erwies sich nun im Wasser sogar ziemlich schwer löslich. Auch ließ sich nun durch kohlensaures Natrium aus der so veränderten Substanz kein Öl mehr abscheiden.

Mit *Hydroxylamin* und *Phenylhydrazin* vermochten wir kein genügend gut definiertes Reaktionsprodukt zu erhalten. Indes hat über Anregung des einen von uns Herr Prof. H. Strache mittels seiner Methode[1] in dankenswerter Weise zu ermitteln vermocht, daß von den beiden Sauerstoffatomen der Verbindung $C_{10}H_{14}O_2$ bloß eines gegen Phenylhydrazin reaktiv ist. Das wesentliche Ergebnis der bezüglichen Untersuchung[2] sei hier wiedergegeben:

Bei drei in bezug auf das angewandte Lösungsmittel und die Dauer der Einwirkung des Phenylhydrazins variierten Versuchen ergab sich im Kondensationsprodukt ein Gehalt von reaktivem Carbonylsauerstoff im Betrage von 10·30, 9·28 und 10·28%, während der Gesamtgehalt an Sauerstoff 19·28%, d. i. doppelt so viel beträgt.

Aus dem bisher beschriebenen Verhalten geht wohl zur Genüge hervor, daß in der Verbindung eines ihrer beiden Sauerstoffatome als Aldehydrest —CHO vorhanden ist. Daß das andere Sauerstoffatom nicht in Form eines Hydroxyls

---

[1] Monatshefte für Chemie, *12* (1891) 524; *13* (1892) 299.

[2] Ebenda, *13* (1892) 307.

gebunden ist, dürfte sich aus den zwei folgenden Beobachtungen ergeben.

8 *g* des Produktes ließen sich bei gewöhnlichem Drucke zwar nicht unverändert destillieren, insofern ein beträchtlicher Anteil — etwa ein Drittel — verharzte und das Destillat einen etwas veränderten Geruch annahm, spalteten jedoch dabei eine bloß minimale Menge sichtbaren Wassers ab in der Größenordnung von etwa 0·01 *g*, deren Bildung wohl auf irgendeine in geringer Menge vorhandene Verunreinigung zurückzuführen ist. Die Destillation fand zwischen 280 bis 290° statt. Wäre die Hauptmenge des Produktes ein hydroxyliertes Aldehyd vom Charakter der Aldole, so müßte es bei dieser Temperatur entweder unter Wasserabspaltung einen ungesättigten Aldehyd bilden oder unter Lösung von Kohlenstoffbindungen in die das Aldol komponierenden niedrigeren Aldehyde übergehen, etwa C_4H_6O und C_6H_8O oder C_2H_4O und $C_8H_{10}O$, wofür gleichfalls kein Anzeichen wahrzunehmen war.

Außerdem ließ sich das Kondensationsprodukt durch mehrstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 140° im Einschlußrohr nicht acetylieren. Es zeigte nach dieser Behandlung den ursprünglichen Siedepunkt und ließ beim Kochen mit alkoholischem Kali keine Spur von Essigsäure an dieses übergehen. Denn nach Entfernung des Alkohols, Zusatz von Wasser, Ansäuern mit Phosphorsäure und Destillieren wurde ein neutrales Destillat erhalten.

Eine Eisessiglösung des Kondensationsproduktes gab, mit einer Lösung von *Anilin* in konzentrierter Essigsäure versetzt eine Gelbfärbung, welche sich rasch zu bräunlichem Orangerot vertiefte. Mit *Phloroglucin* und starker Salzsäure lieferte unsere Substanz bei Gegenwart von zur Lösung genügender Essigsäure beim Kochen eine ziegelrote Ausscheidung auch mit Resorcin ein rotes Kondensationsprodukt. Dieses Verhalten errinnert an das des δ-Methylfurfurols. Wir meinen damit keineswegs das Produkt als einen Furfurolabkömmling charakterisiert zu haben, aber wir möchten in den zuletzt geschilderten Reaktionen eine, wenn auch etwas unbestimmte Hindeutung darauf erblicken, daß wir es mit einem Gebilde zu tun haben, welches neben anderem eine Aldehydgruppe

an einem Sauerstoff-Kohlenstoffring enthält. Auf das Vorhandensein eines derartigen Ringes sieht man sich ohnehin hingewiesen, sobald man zugibt, daß das zweite Sauerstoffatom weder carbonylisch noch hydroxylisch gebunden ist.

Der Vollständigkeit halber bemerken wir noch, daß sich die Verbindung $C_{10}H_{14}O$ in alkoholischer Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure braun und nicht wie das Methylfurfurol grün färbt (Reaktion von Maquenne).

Sämtliche von uns ausgeführten tastenden *Oxydationsversuche* führten teils zu indifferenten, in Wasser unlöslichen Harzen, teils zu sirupösen Säuren mit durchaus amorphen Salzen.

Die Substanz nahm zwar rasch *Brom* auf, aber spaltete sofort Bromwasserstoff ab, gleichgültig ob sie mit Tetrachlorkohlenstoff verdünnt war oder nicht.

Über die Dissoziation der Silikatschmelzen

(II. Mitteilung)

von

C. Doelter,

k. M. k. Akad.

(Mit 11 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. April 1908.)

Es soll hier die Leitfähigkeit der Silikate sowohl im festen Zustande bei hohen Temperaturen als auch im geschmolzenen Zustande weiter untersucht und eine Verbesserung der früher angewandten Methode angestrebt, insbesondere soll aber die Polarisation besonders berücksichtigt werden.

Die Arbeit wurde im mineralogischen Institut der Universität Graz begonnen und dann in Wien fortgesetzt. Den Herren Dr. Rosič in Graz, Dr. Hess und Dr. Himmelbauer in Wien bin ich für ihre Beihilfe besonders zu Dank verpflichtet.

Bei den ersten Messungen waren größere Elektroden gebraucht worden, die aber nur 5, respektive 11 *mm* Distanz hatten. Es zeigt sich nun, daß bei dieser Methode das Minimum, wie seinerzeit erwähnt, nicht sehr scharf ist und daher eine Änderung am Platze war. Aus den bisher bekannten Arbeiten geht hervor, daß bei geschmolzenen Salzen eine größere Distanz der Elektroden und eine Flüssigkeitssäule von geringem Durchschnitte zur größeren Genauigkeit nötig ist. Arndt hat daher ein U-Rohr angewendet, um die Flüssigkeitssäule zu vermehren. Lorenz und Kalmus[1] sind der

[1] Z. f. physik. Chemie, 1907, *59*, 17.

Ansicht, daß genaue Messungen bei den von ihnen untersuchten Salzen wenigstens nur mit einer längeren Flüssigkeitssäule von kapillarem Querschnitte zu erzielen sei. Es ist aber zu berücksichtigen, daß nicht alles, was für jene Salze, auch für Silikatschmelzen gilt; letztere haben infolge ihrer großen Viskosität kein so großes Leitvermögen und zeigen viel größere Widerstände als erstere. Ferner wurde schon in der ersten Mitteilung hervorgehoben, daß wegen der Viskosität der Silikatschmelzen Kapillargefäße behufs Bestimmung der Leitfähigkeit nicht anwendbar sind.



Fig. 1.

Um jedoch eine größere Genauigkeit zu erzielen, war es angebracht, die Länge der Flüssigkeitskolonne gegen die der ersten Versuche zu vergrößern, um größere Widerstände zu erzielen, doch war deren Länge durch die Höhe des Widerstandes eine Grenze gezogen, da eine weitere Vergrößerung enorme Widerstände ergeben würde. Dann ist auch zu berücksichtigen, daß das Untersuchungsmaterial nicht in beliebigen Mengen zur Verfügung stand.

Um nun die Genauigkeit nach Möglichkeit zu vermehren und um andrerseits durch Anwendung von Flüssigkeitssäulen von zu geringem Querschnitt nicht neue Fehlerquellen zu erzeugen, wurde nach verschiedenen Versuchen ein Querschnitt von 1 cm^2 und eine Länge von 24 bis 25 mm adoptiert. Das Gefäß zur Bestimmung der Leitfähigkeit ist ein kleiner Trog von parallelepipedischer Gestalt (Fig. 1). Als Material wurde die frühere bewährte Mischung von Kaolin und Quarz angewandt, welche von der Schmelze nicht angegriffen wird.

Die Elektroden waren wie früher in dem Trog in der Masse eingebettet und vollkommen mit dieser verbunden; sie waren wie bei früheren Versuchen nicht an den Enden des Versuchsgefäßes befestigt, sondern in der Art, daß die Flüssig-

keitssäule noch über die Elektroden hinausragt, damit diese ähnlich wie bei Lösungen ganz in ihr eintauchen.

Was nun die festen Stoffe anbelangt, so zeigte sich, daß die Leitfähigkeit krystallisierter Phasen in den untersuchten Fällen erst bei zirka 500° meßbar wird; infolge größerer Entfernung der Elektroden ist unter dieser Temperatur der Widerstand so groß, daß er 1,000.000 Ω zustrebt.

Bei niederen Temperaturen unter 1000° ist bei krystallisierten Körpern auch der Widerstand des Gefäßes nicht ganz zu vernachlässigen, da jedenfalls dieser zur Erhöhung des gemessenen Widerstandes beiträgt, sonach dieser um eine Kleinigkeit zu hoch ist.

Die Bestimmung des spezifischen Widerstandes, respektive der Leitfähigkeit erfolgte hier nicht durch Vergleich mit kalibrierten Gefäßen und bekannten Lösungen, sondern aus der Berechnung eines Parallelepipeds von 24 *mm* Länge (respektive in einem Falle 25 *mm*) und 1 cm^2 Querschnitt; wir haben hier

$$\omega = w\frac{10}{24}.$$

Aus dem Diagramm folgt, daß im festen Zustande die Kurven nahezu gerade Linien sind, daß aber beim Übergange vom festen Zustand in den flüssigen eine zweite gerade Linie entsteht.

Die Versuche mit Wechselstrom sind ziemlich genau, doch wird man niemals volle Übereinstimmung bei zwei Versuchen finden, weil die Unterschiede für verschiedene Temperaturen so enorme sind (namentlich im Festen) und weil, da das Thermoelement nicht in die Schmelze eintauchen darf, niemals genau dieselben Temperaturen gemessen werden.

Versuche mit Gleichstrom.

Es wurden auch Versuche mit Gleichstrom ausgeführt, wobei als Stromquelle zwei Akkumulatoren benützt wurden und in den Stromkreis eine Meßbrücke sowie ein Galvanometer eingeschaltet wurde.

Die Anordnung siehe auf Fig. 2.

Diese Versuche mit Gleichstrom sind von untergeordneter Bedeutung; sie stimmen niemals ganz mit denen mit Wechselstrom überein, was auch bei den Versuchen von Mönch der Fall war. (Zur Ausschaltung des Thermostromes wurde auch der von Kučera verbesserte Calendar-Griffith'sche Doppelschlüssel eingeschaltet.)

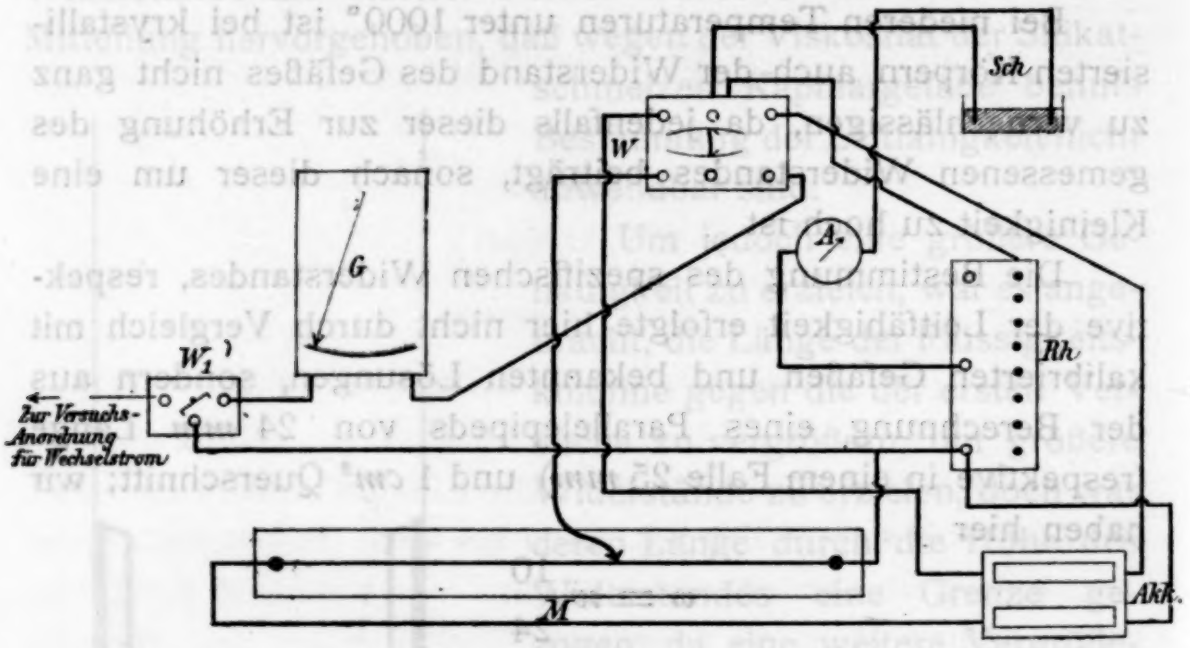


Fig. 2.

G Galvanoskop
W_1 Stromwippe
W Stromwippe mit sechs Näpfen
Sch Schmelze im elektrischen Ofen
A Ampèremeter
Akk. Akkumulatoren
M Meßbrücke mit Schleifkontakt

Verhältnismäßig gute Übereinstimmung der beiden Methoden, Gleichstrom und Wechselstrom, ergab sich bei Augit (siehe p. 614).

Polarisation.

Von großer Wichtigkeit war es, zu konstatieren, ob ein Polarisationsstrom nur im flüssigen oder auch im festen Zustand eintritt. Die Versuche waren meistens mehr qualitativer Natur, doch wurden auch Messungen vorgenommen. Es mußte die Schmelze geladen werden und dann die Entladung

beobachtet werden; hierbei verursachen, wenn die Schmelze flüssig ist, starke Ströme Elektrolyse.

Bei den ersten Versuchen wurde ein sehr schwacher Strom durch die Schmelze geschickt und dann der Abfall beobachtet; ausnahmsweise wurden später auch Versuche mit Anwendung von stärkeren Strömen ausgeführt (bis 24 Volt). Doch kann hierbei Elektrolyse eintreten, wodurch dann weitere Widerstandsmessungen unmöglich werden. (Diese Versuche erfolgten zuerst mit der auf Fig. 2 gegebenen Anordnung.)

Im Verlaufe der Arbeiten wurde eine etwas veränderte Versuchsanordnung getroffen, nach welcher sowohl Beobachtungen mit Gleichstrom als auch mit Wechselstrom möglich waren und auch der Polarisationsstrom gemessen werden konnte. Die Messung mit Wechselstrom erfolgt wie früher nach der gewöhnlichen Anordnung. Als Gleichstromquelle dient auch hier ein Akkumulator; derselbe ist mit einer Meßbrücke (ein 1 *m* langer, horizontal liegender, kalibrierter Meßdraht), einem Kučera'schen Schlüssel, welcher den Thermostrom eliminieren soll, und mit den Elektroden in der Schmelze verbunden, während im Nebenschluß ein d'Arsonval-Spiegelgalvanometer mit dem zugehörigen Widerstand sich befindet. Für die Polarisation wurde als Stromquelle entweder ein Akkumulator verwendet oder für stärkere Ströme der Straßenstrom.

Um die Polarisation bei dieser Versuchsanordnung zu messen, wurde ein Strom von $^5/_{1000}$ bis $^1/_2$ Ampere während 5 bis 15 Minuten durch die Schmelze geschickt; dann wird der Hauptstrom ausgeschaltet, mit dem d'Arsonval-Spiegelgalvanometer die Verbindung hergestellt und der Abfall beobachtet. Dabei ist ein Thermostrom nicht zu vermeiden; derselbe ergibt sich aber aus der Konstanz des Galvanometerausschlages. Bei der Polarisationsbeobachtung wurde der Strom umgekehrt.

Ein Polarisationsstrom scheint bei Silikaten in krystallisierten Pulvern und Krystallen zu fehlen, wenn kein Glas vorliegt. Wo man es mit Silikatgläsern zu tun hat, ist jedoch Elektrolyse wohl auch im starren Zustande möglich, da Polarisation vorhanden ist.[1] Man kann es daher für wahrscheinlich

erachten, daß im krystallisierten Zustande außer bei hoher Temperatur keine elektrolytische Leitfähigkeit auftritt.

Nur bei sehr hohen Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes tritt im Festen Polarisation auf, aber der Polarisationsstrom ist meist gering.

Zur Untersuchung gelangten Augit, Diopside, Albit, Labradorit.

Augit.

Die chemische Zusammensetzung dieses Augits ist dieselbe, die in der ersten Mitteilung angegeben wurde, da dasselbe Material angewandt wurde, nämlich das Vorkommen von Monte Rossi. Es wurden vier Versuche ausgeführt, doch stets mit demselben Pulver; bei Versuch I wurde mit losem, wenn auch gepreßtem Pulver begonnen und dann das geschmolzene Silikat langsam zur Erstarrung gebracht, damit es krystallinisch erstarre. Bei den weiteren Versuchen wurde die krystalline Masse wieder geschmolzen und ebenfalls langsam zur Erstarrung gebracht.

Der erste Versuch wurde mit Pulver ausgeführt; die Zahlen haben wenig Interesse und führe ich sie daher nicht an; es wurde dann möglichst langsam abgekühlt, um eine krystallinische Masse zu erhalten, die dann neuerdings untersucht wurde. Die Zahlen bei der Abkühlung sind folgende:

Zeit	Temperatur	Widerstand in Ω	
$3^h\ 45^m$	1210°	400	
4	1200	1159	
4 15	1200	1164	
4 20	1185	3878	
4 25	1170	4818	
4 30	1150	6579	
4 35	1140	7928	
4 40	1130	9526	
4 45	1110	10173	Schmelze erstarrt
4 59	1070	13202	
5 5	1040	14390	
5 10	980	22051	

[1] Vergl. Warburg, Pogg. Ann., *21*, 687, 1884.

Augit. 2. Versuch.

Zeit	Temperatur	Widerstand in Ω	Anmerkung
$10^h\ 10^m$	1080°	5134·5	Sehr undeutliches Minimum
10 45	1130	4555·6	
11	1155	2984·1	
11 15	1180	2076	
11 25	1190	1500	
11 35	1195	1173·9	
11 40	1205	709	Minimum ziemlich deutlich
11 45	1210	597	
11 55	1225	334	
12	1230	216·4	
12 5	1235	176	
12 10	1240	157·9	
12 15	1245	129·6	Minimum deutlich
	Abkühlung		
$12^h\ 18^m$	1230	207	
12 25	1220	434·7	
12 28	1210	614·7	
12 32	1190	1334	
12 35	1175	1865	
12 38	1155	2344	Minimum wieder unscharf
12 44	1144	3081	
12 50	1130	3366	
12 55	1115		
1	1100	3763	
1 5	1080	4204	

Bei der Abkühlung ergaben sich etwas niedrigere Zahlen für die erstarrte Schmelze, was auf kleine Mengen von Glas und überhaupt auf verschiedene Unterkühlung deutet.

Was die spezifischen Widerstände anbelangt, so stimmen sie im ganzen gut mit den früheren Messungen überein, wenn man berücksichtigt, daß bei geringen Temperaturschwankungen von 10 bis 20° sich Widerstände ergeben, die weit über Hunderte von Ohm differieren können.

Bei 1245° z. B. ergibt sich nach den neuen Messungen 0·0199, nach früheren[1] 0·020. Bei anderen Temperaturen ist aus den angeführten Gründen die Übereinstimmung geringer; im festen Zustande bei niederen Temperaturen tritt auch Übereinstimmung selten ein.

Dann wurde ein dritter Versuch zum Vergleiche des Wechselstromes mit Gleichstrom ausgeführt und hiebei auch die Polarisation untersucht. Die Anordnung zur Untersuchung mit Gleichstrom wurde bereits beschrieben.

Temperatur	Messung mit Wechselstrom Widerstand in Ohm	Messung mit Gleichstrom Widerstand in Ohm
1205°	587	482
1215	384	397
1220	350	357
1225	314	329

Die Untersuchung mit Gleichstrom gibt sonst unsicherere Resultate als die mit Wechselstrom, doch sind bei hohen Temperaturen die Unterschiede nicht einmal sehr große.

Polarisation. Die Versuche waren hier nur qualitativer Natur und wurde eine Berechnung der Stromstärke nicht vorgenommen.

Es wurden hier nacheinander verschiedene, ziemlich starke Ströme von 2 bis 24 Volt durch je 2 Minuten hindurchgeschickt, entladen und der Galvanometerausschlag beobachtet. Vor allem zeigte sich, daß bis 1180° überhaupt kein Polarisationsstrom merklich war; erst über dieser Temperatur ist er wahrnehmbar und im flüssigen Zustande der Schmelze bei 1250° ist er sogar sehr bedeutend.

Von den zahlreichen Versuchen erwähne ich einen bei 1245°, also in der schon flüssigen Schmelze ausgeführten. In

[1] 1. Mitteilung, l. c., p. 56.

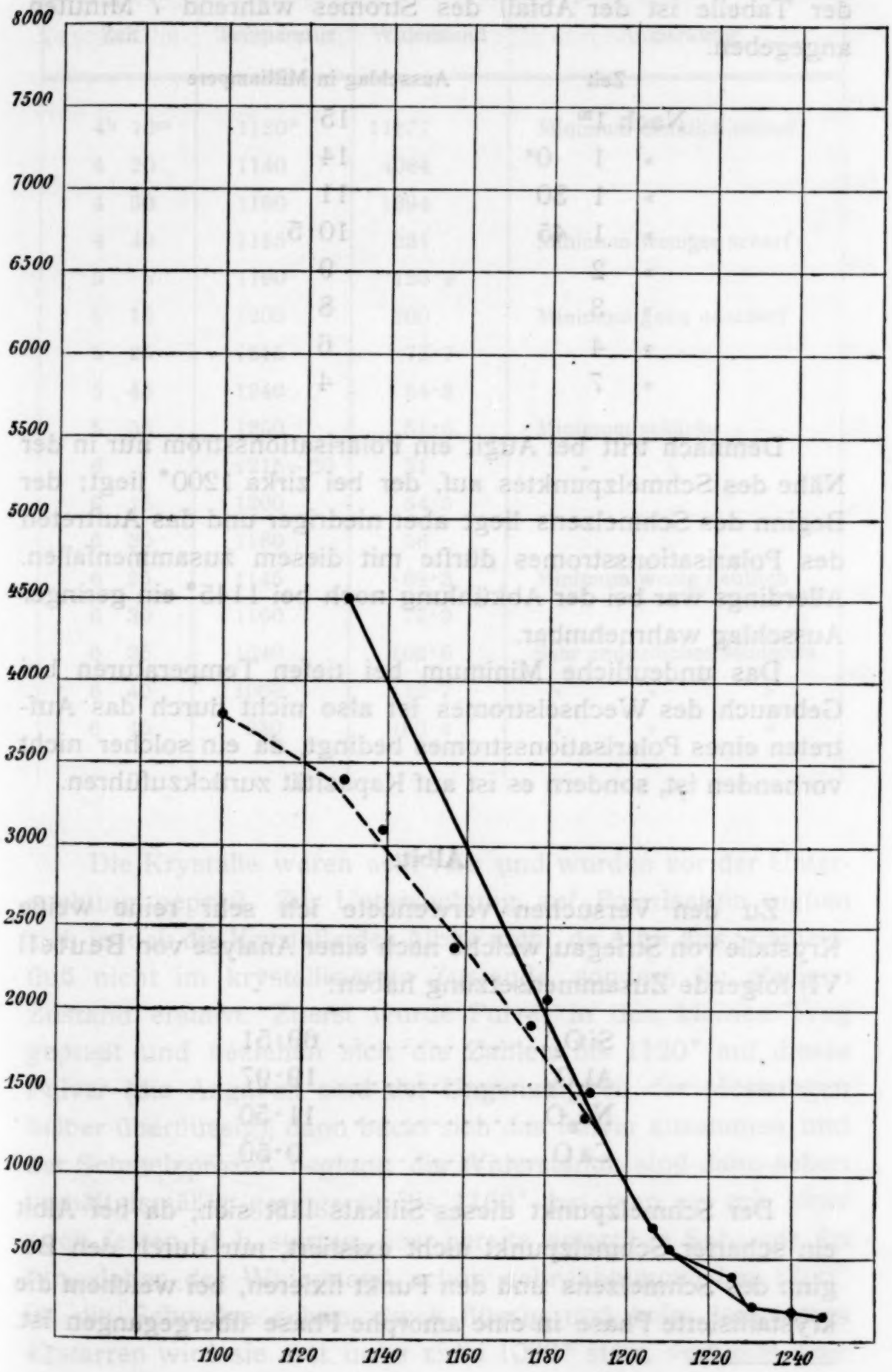

8000
7500
7000
6500
6000
5500
5000
4500
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
1100
1120
1140
1160
1180
1200
1220
1240

Fig. 3.

der Tabelle ist der Abfall des Stromes während 7 Minuten angegeben.

Zeit	Ausschlag in Milliampere
Nach 1^m	15
» 1 0^s	14
» 1 30	11
» 1 45	10·5
» 2	9
» 3	8
» 4	6
» 7	4

Demnach tritt bei Augit ein Polarisationsstrom nur in der Nähe des Schmelzpunktes auf, der bei zirka 1200° liegt; der Beginn des Schmelzens liegt aber niedriger und das Auftreten des Polarisationsstromes dürfte mit diesem zusammenfallen. Allerdings war bei der Abkühlung noch bei 1145° ein geringer Ausschlag wahrnehmbar.

Das undeutliche Minimum bei tiefen Temperaturen bei Gebrauch des Wechselstromes ist also nicht durch das Auftreten eines Polarisationsstromes bedingt, da ein solcher nicht vorhanden ist, sondern es ist auf Kapazität zurückzuführen.

Albit.

Zu den Versuchen verwendete ich sehr reine weiße Krystalle von Striegau, welche nach einer Analyse von Beutell VI) folgende Zusammensetzung haben:

SiO_2	69·51
Al_2O_3	19·97
Na_2O	11·50
CaO	0·50

Der Schmelzpunkt dieses Silikats läßt sich, da bei Albit ein scharfer Schmelzpunkt nicht existiert, nur durch den Beginn des Schmelzens und den Punkt fixieren, bei welchem die krystallisierte Phase in eine amorphe Phase übergegangen ist.

[1] Nach Beutell, siehe Hintze, Handbuch der Mineralogie, p. 1470.

Zeit	Temperatur	Widerstand	Anmerkung
4h 10m	1120°	11277	Minimum ziemlich scharf
4 20	1140	4084	
4 30	1160	1694	
4 40	1185	231	Minimum weniger scharf
5 5	1190	129·9	
5 15	1200	100	Minimum ganz unscharf
5 25	1215	72·7	
5 45	1240	54·3	
5 55	1250	51·5	Minimum schärfer
6	1215—20	51	» »
6 15	1200	54·5	
6 20	1180	56	
6 25	1145	68·3	Minimum wenig deutlich
6 30	1160	77·3	
6 35	1040	103·6	Sehr undeutliches Minimum
6 40	1000	112·7	» » »
6 45	940	160·4	» » »

Die Krystalle waren sehr rein und wurden vor der Untersuchung geprüft. Zur Untersuchung auf Polarisation eignen sich jedoch die Krystalle des Albits nicht, da Albit aus Schmelzfluß nicht im krystallisierten Zustande, sondern im glasigen Zustand erstarrt. Zuerst wurde Pulver in den kleinen Trog gepreßt und beziehen sich die Zahlen bis 1120° auf dieses Pulver (die Angaben sind der Ungenauigkeit der Messungen halber überflüssig), dann backt sich das Pulver zusammen und der Schmelzprozeß beginnt; die Widerstände sind dann schon verhältnismäßig geringere. Bis 1160° hat man es mit einer noch festen, d. h. starren, aber bereits amorphen Substanz zu tun, daher der Widerstand schon sehr abnimmt; bei 1200° ist die Schmelze schon etwas flüssig und beim langsamen Erstarren wird sie erst unter zirka 1000° starr, verbleibt aber glasig, daher die kleinen Widerstände. Es verhält sich Albit

hier wie Orthoklas[1] in meiner ersten Mitteilung. Zu beachten ist, daß der Albit eines der Silikate von größter Leitfähigkeit

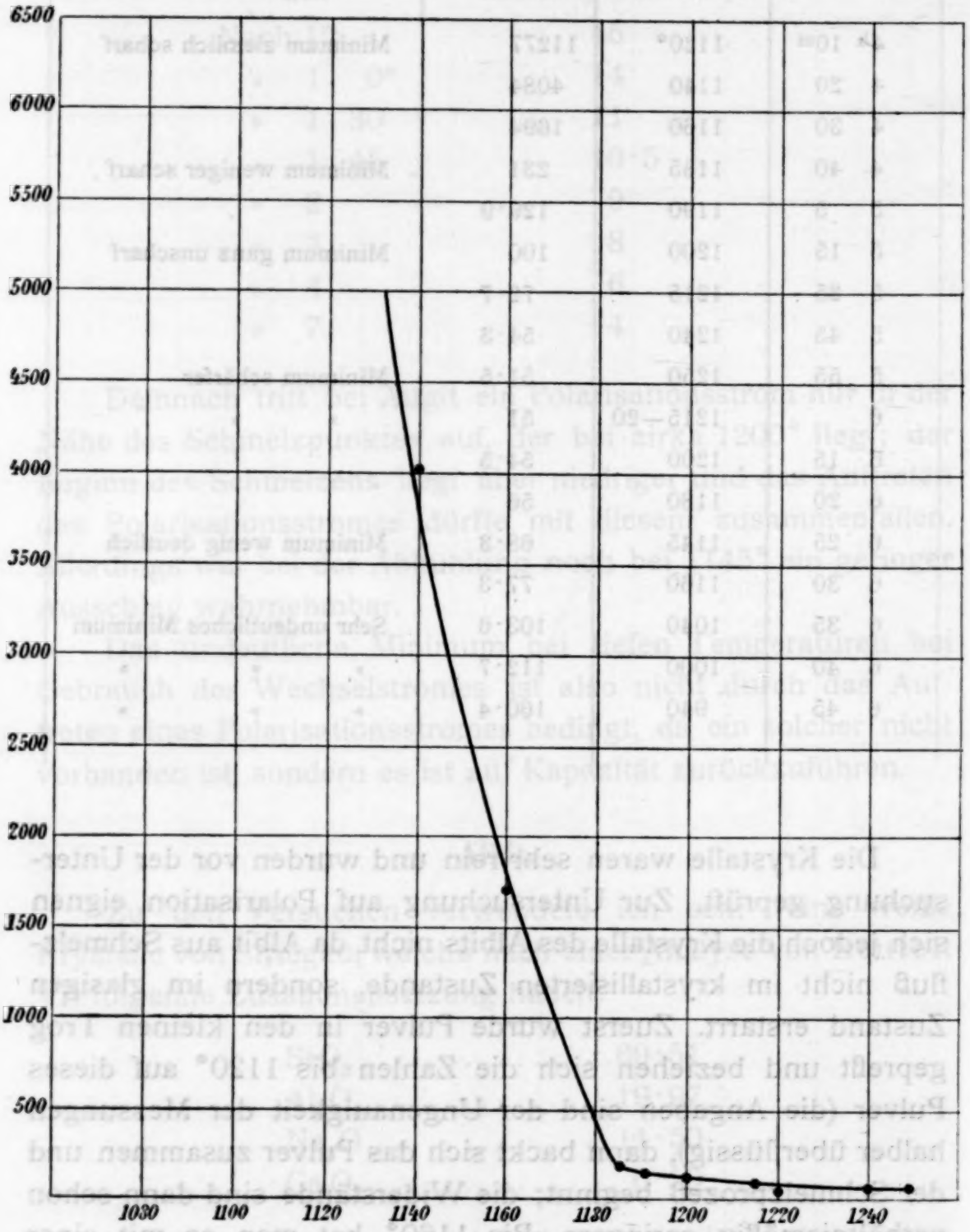


Fig. 4.

und welches jedenfalls am meisten im flüssigen Zustande dissoziiert ist. Daß hier bei dem Wiedererhitzen des Glases

[1] L. c., p. 22.

ein deutlicher Polarisationsstrom schon bei 900° konstatiert wurde, ist erklärlich. Bei 1100° war er noch intensiver. Als ein stärkerer Strom (Straßenstrom) von mehreren Ampere durchgeschickt wurde, trat Elektrolyse ein und durch das an der Kathode sich ausscheidende Aluminium wurde das Platin angegriffen.

Albit gehört jedenfalls zu den Silikaten, die sich am leichtesten im Schmelzfluß elektrolysieren lassen.

In der beiliegenden Tabelle sind die Zahlen angeführt. Infolge der Polarisation sind hier die Minima sehr wenig scharf.

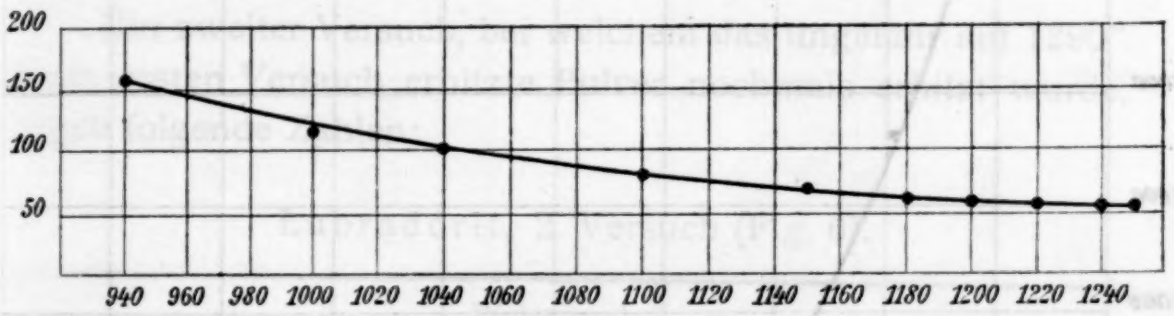


Fig. 5.

Schon bei 1120° ist der Widerstand verhältnismäßig gering, offenbar infolge von Sinterung bei dieser Temperatur, bei welcher bereits Schmelzanfang zu beobachten ist.

Bei 1160° ist der Schmelzprozeß schon fortgeschritten und bei 1200° haben wir schon sehr geringe Widerstände. Jedenfalls geht aber aus dem Vergleiche mit Labradorit und Diopsid hervor, daß der Dissoziationsgrad ein größerer sein muß als bei jenen Silikaten, da trotz größerer innerer Reibung des Albits im Vergleich zu jenen Stoffen die Leitfähigkeit größer ist.

Bei der Abkühlung ergibt sich dieselbe Erscheinung wie bei der Abkühlung des Orthoklases,[1] nämlich eine sehr langsame Steigung des Widerstandes, welche nahezu geradlinig erfolgt; erst bei sehr geringen Temperaturen erfolgt eine allmähliche Aufrichtung der Kurve.

[1] C. Doelter, Sitz. Ber. CXVI, Juliheft 1907.

Der spezifische Widerstand ist bei 1250° gleich 0·047, ist also der höchste bei Silikaten beobachtete; ihm am nächsten

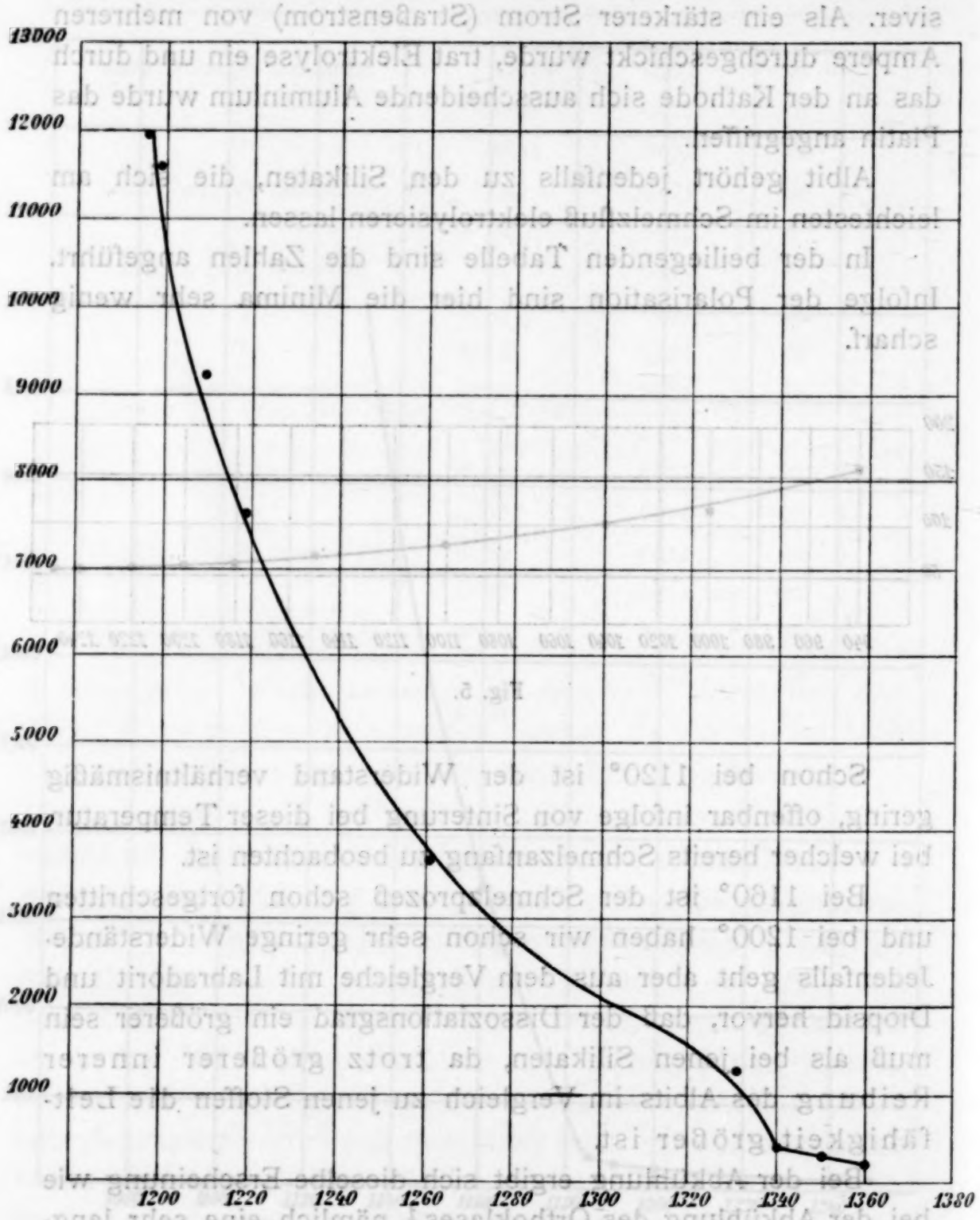


Fig. 6. Labradorit.

kommt Augit. Bei 1200°, bei welcher Temperatur der Albit bereits zähflüssig ist, ist der spezifische Widerstand ebenfalls schon sehr beträchtlich, nämlich 0·022, also viel größer als bei allen anderen Silikaten.

Vielleicht hängt mit dem hohen Dissoziationsgrade des Albits auch sein Verhalten beim Erkalten seiner Schmelze zusammen, nämlich, daß er hierbei nicht krystallisiert, sondern im amorph-glasigen Zustande verharrt.

Labradorit.

Das früher untersuchte[1] Silikat wurde nochmals untersucht. Beim ersten Versuche mußte, wie nicht zu vermeiden, gepreßtes Pulver angewendet werden, daher sich bis zum Zusammenbacken bei zirka 1220 bis 1250° hohe Widerstandszahlen ergaben. Bei der Abkühlung war keine ganz krystalline Masse zu erzielen.

Ein zweiter Versuch, bei welchem das ungefähr auf 1290° beim ersten Versuch erhitzte Pulver nochmals erhitzt wurde, ergab folgende Zahlen:

Labradorit, 2. Versuch (Fig. 6).

Zeit	Temperatur	Widerstand in Ω	Anmerkung
4h 5m	1190°	15510	
4 15	1195	11978	
4 20	1200	11645	
4 30	1210	9193	
4 40	1220	7594	
4 45	1260	3661	
5	1330	1300	
5 10	1340	416	
5 15	1350	302	
5 20	1360	150	
5 30	1350	176	
5 35	1315	510	
5 40	1290	1136	
5 45	1280	1604	
5 50	1270	2289	
5 55	1245	2773	
6	1210	4618	
6 5	1185	7000	

[1] Diese Sitzungsber, Bd. 116, Abt. I, 1907.

Labradorit, 3. Versuch.

Hier wurde dasselbe Präparat, welches bei dem zweiten Versuche gedient hatte, nochmals verwendet.

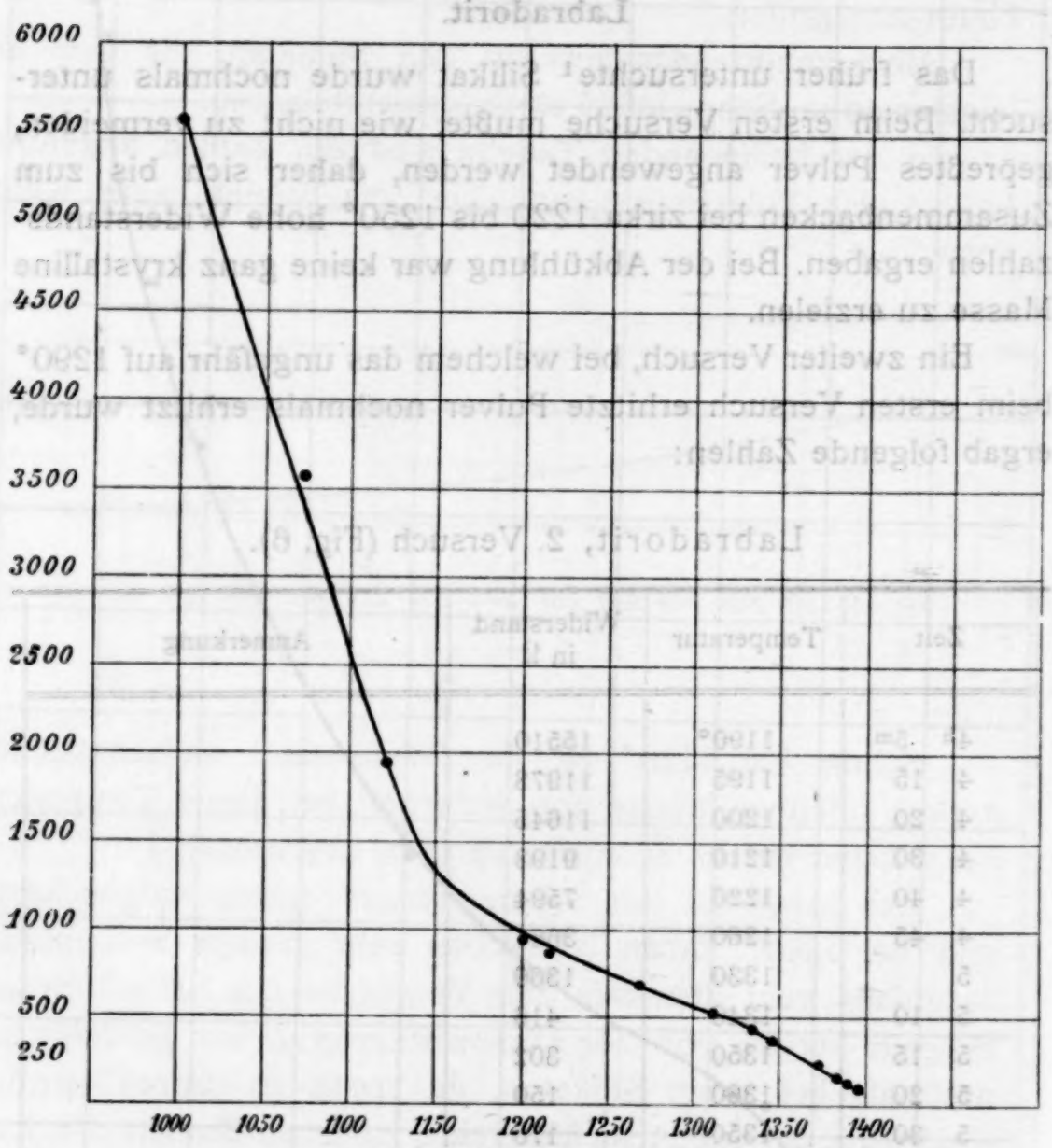


Fig. 7.

Da bei dem ersten Versuche kein ganz krystallines Produkt, sondern ein etwas Glas enthaltendes erhalten worden war, sind die beim Erhitzen erhaltenen Zahlen niedriger als bei Versuch 2. Sie geben genau übereinstimmend die Zahlen an, welche für die Schmelze maßgebend sind, also die Leitfähigkeit der Schmelze.

Es muß bemerkt werden, daß die Messungen im festen Zustande niemals beim Abkühlen übereinstimmen und oft merkliche Differenzen sich ergeben; es kann dies abhängen von verschiedenen kleinen Mengen von Glas sowie auch von der Korngröße der abgekühlten Schmelze. Allerdings ist auch im festen Zustande die Methode weniger genau und kleine Temperaturdifferenzen geben große Widerstandsunterschiede.

Temperatur	Widerstand	Anmerkung
400°	240000	
610	151290	
847	18571	
890	9379	
954	8115	
1000	5698	Minimum ziemlich scharf
1068	3605	
1120	1862	
1200	950	
1210	912	
1270	694	
1310	567	Das Präparat ist zähflüssig
1340	400	
1350	351	
1360	317	
1370	220	
1380	152	
1380	132	
1380	125	
1385	106	
1389	99	

Polarisation.

Beim ersten Versuch ergab sich erst bei 1280° ein Ausschlag des Galvanometers, als Gleichstrom von 2 Ampere

durch die Schmelze geschickt worden war; bei 1350° war der Ausschlag sehr beträchtlich und also bei dieser Temperatur ein starker Polarisationsstrom vorhanden; beim Erstarren zeigte sich noch bei 1280° ein unbedeutender Ausschlag, später bei noch niedrigeren Temperaturen hört er auf.

Bei Versuch 2, welcher aus der Umschmelzung des bei Versuch 1 gebrauchten Materials erhalten worden war, trat der Polarisationsstrom schon bei einer Temperatur von 1270° auf; doch ließ sich der Thermostrom nicht eliminieren, so daß der erhaltene Wert von $v = 0 \cdot 20$ Millivolt sich zum Teil auch auf den Thermostrom bezieht. Einen verhältnismäßig hohen Wert erreicht der Polarisationsstrom erst zwischen 1335 bis 1365°, wo er für i zwischen $0 \cdot 33$ bis $0 \cdot 50$ Milliampere schwankt, bei einem durchgeleiteten Strome von $^{2}/_{100}$ bis $^{4}/_{100}$ Ampere, welcher durch die Schmelze durchgeschickt war.

Bei einem eigens zum Zwecke der Bestimmung des Polarisationsstromes unternommenen weiteren (vierten) Versuch ergab sich folgendes:

Bei 1265° war der Ausschlag kaum merklich bei einem Strome von $^{5}/_{1000}$ Ampere; der Widerstand war vorher mit Wechselstrom gemessen worden und ergab $217 \cdot 8\ \Omega$.

Bei 1280° war der Widerstand $184 \cdot 5\ \Omega$. Es wurde durch 11 Minuten ein Gleichstrom von $^{3}/_{1000}$ Ampere hindurchgeschickt; die Zahlen des Galvanometers sind nach dem Entladen:

Nach 0 Minuten	.....	$\alpha = 15$
» 2 »	.....	$\alpha = 5$
» 4 »	.....	$\alpha = 1 \cdot 5$
» 5 »	.....	$\alpha = 1 \cdot 4$

Die Berechnung von Dr. Hess ergab:

Nach 0 Minuten	$v = 0 \cdot 122$ Millivolt,	$i = 0 \cdot 66$ Milliampere
» 2 »		$i = 0 \cdot 22$ Milliampere
» 4 »		$i = 0 \cdot 070$ »
» 5 »		$i = 0 \cdot 015$ »

Bei 1303° war der Widerstand 164 Ω, $V = 0{\cdot}23$ Millivolt.

Nach	0	Minuten	$i = 1{\cdot}4 \times 10^{-3}$	Ampere
»	1	»	$i = 0{\cdot}75 \times 10^{-3}$	»
»	2	»	$i = 0{\cdot}468 \times 10^{-3}$	»
»	3	»	$i = 0{\cdot}30 \times 10^{-3}$	»
»	4	»	$i = 0{\cdot}19 \times 10^{-3}$	»
»	5	»	$i = 0{\cdot}13 \times 10^{-3}$	»
»	6	»	$i = 0{\cdot}09 \times 10^{-3}$	»

Endlich wurde bei Abkühlung noch bei 1100° eine Messung vorgenommen, jedoch sind die Zahlen hier unverläßlich, da der erhaltene Widerstand von 495 Ω nicht mehr genau, die Abkühlung zu schnell und auch die Temperatur während des Versuches noch gesunken war. Die Zahlen sind daher ungenau; jedenfalls ist die Polarisation geringer, wenn auch noch merklich. Die erkaltete Schmelze war sehr kompakt und zum größten Teil krystallinisch, doch war keine rein krystallinische Masse vorhanden, sondern auch etwas Glas zwischen den Kryställchen. Es läßt sich nicht mit Sicherheit behaupten, ob dieses Glas bei 1100° noch nicht erstarrt war; es ist möglich, daß der Polarisationsstrom von dieser unterkühlten Flüssigkeit herrührt.

Heller Diopsid.

Es wurden Versuche mit zwei Arten von Diopsid ausgeführt; erstens mit einem lichten, sehr eisenarmen Krystall vom Rothenkopf (Zillertal) ausgeführt, dessen Schmelzpunkt früher von mir bestimmt worden war. Die Farbe, welche nur einen leisen Stich ins Grünliche zeigt, deutet darauf hin, daß nahezu das reine Silikat $CaMgSi_2O_6$ vorliegt, soweit Reinheit bei Mineralien überhaupt denkbar ist.[1]

Der Schmelzpunkt dieses Diopsids liegt zwischen 1330 und 1350°.

[1] Siehe dessen Analyse in C. Doelter, Über Diopsid, Tschermak's Min. Mitt., N. F., Bd. I, 1879.

Der erste Versuch war mit Pulver, das ziemlich fest gepreßt war, angestellt. Bei zirka 1280 bis 1300° trat Sinterung

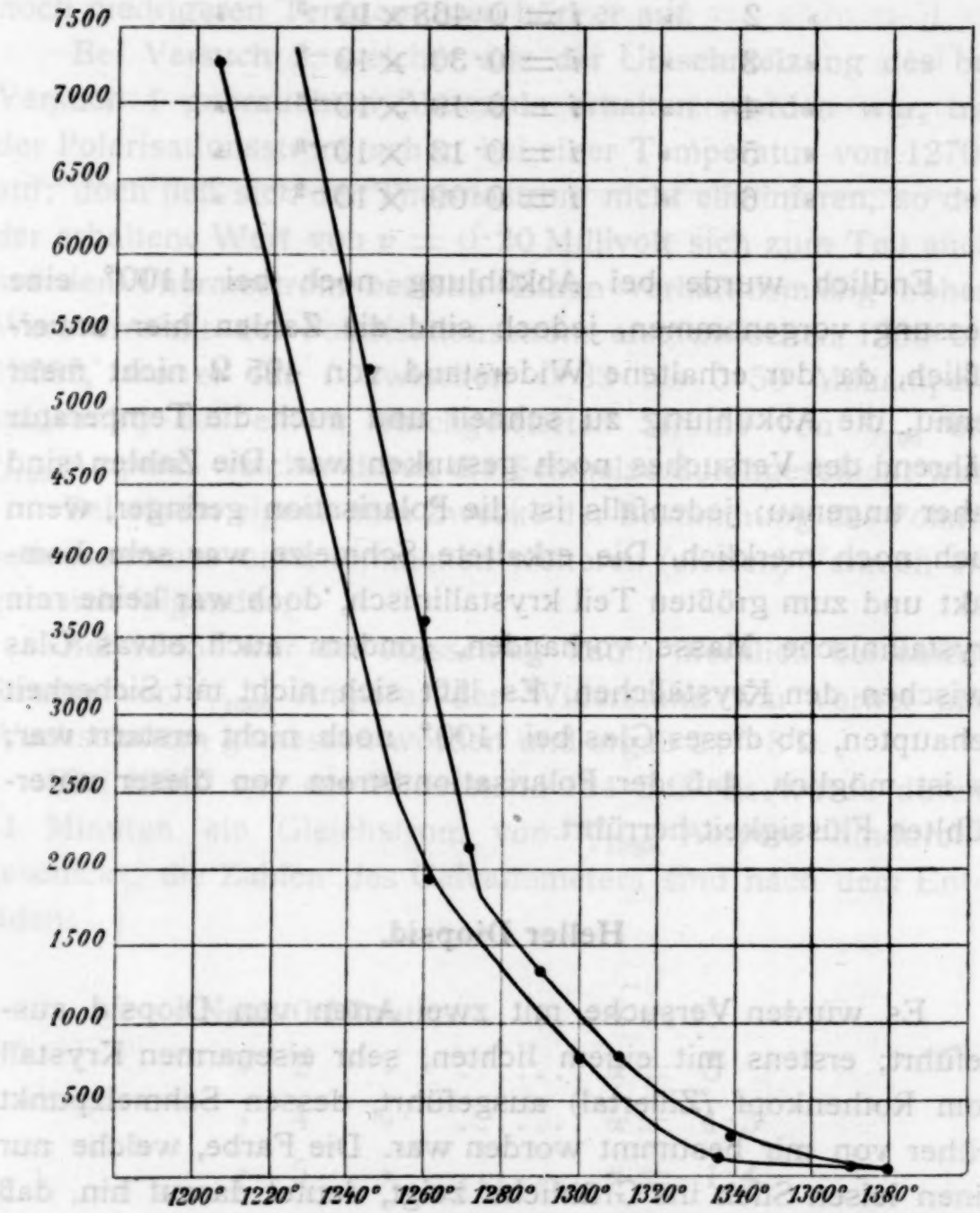


Fig. 8.

ein, daher eine stärkere Herabminderung des Widerstandes von 9230 bis 3440 Ω. Bei 1340° ist offenbar eine flüssige Schmelze vorhanden; es wurde langsam abgekühlt und eine fast ausschließlich krystalline Schmelze erhalten. Die erhaltenen

Zahlen, welche sich auf diesen zweiten Versuch beziehen, sind natürlich genauer, da sie sich auf eine krystalline, kompakte Schmelze beziehen.

Diopsid, 2. Versuch (Fig. 8).

Temperatur	Widerstand	Anmerkung
700°	480000	
1185	9802	
1210	9000	
1245	5290	
1260	3661	
1270	2154	
1290	1369	
1310	760	
1340	265	
1370	61	
1350	62·6	
1335	153	
1320	387	
1300	762	
1280	1272	
1260	1941	
1220	4350	
1205	7301	

Was den spezifischen Widerstand, respektive die Leitfähigkeit anbelangt, so ist im flüssigen Zustand in der Nähe des Schmelzpunktes, also bei 1366°, die spezifische Leitfähigkeit 0·039, also ebenso groß als bei Labradorit, kleiner jedoch wie bei Augit und Albit, bei 1340° aber nur 0·009. Dadurch ist erwiesen, daß auch Diopsid in der Schmelze nicht nur aus unzersetzten Molekülen besteht, wie Vogt a priori behauptet hatte.

Was die Polarisation dieses Diopsids anbelangt, so war beim Durchschicken eines Stromes von $^{7}/_{1000}$ Ampere bei 1230° im festen Zustande der Ausschlag des Galvanometers so gering, daß man die Polarisation fast Null setzen kann, wenn man bedenkt, daß dieser Ausschlag noch durch den Thermostrom bedingt ist, und tatsächlich läßt sich feststellen, daß der Ausschlag auch bei Stromwendung derselbe bleibt, daher kein Polarisationsstrom ist.

Bis 1250° ist überhaupt der Ausschlag des Galvanometers erst merklich, bei 1200° ist er Null. Erst im halb flüssigen Zustande bei 1300° ist er größer und bei 1325° ist er schon bedeutend, um bis 1350° anzuwachsen. Bei der Abkühlung trat offenbar Unterkühlung ein, denn der Polarisationsstrom war hier bis 1200° merklich. Bei Wiederholung mit demselben Präparat war er sogar bis 1180° noch bemerkbar.

Dunkler eisenhaltiger Diopsid II.

Zu dieser Versuchsreihe wurde ein Diopsid vom Zillertale gewählt, der bedeutend eisenreicher war, also auch etwas niedriger schmilzt als der früher untersuchte. Seine Zusammensetzung ist nach einer Analyse von mir:[1]

Kieselsäure	54·23
Eisenoxyd	0·89
Eisenoxydul	3·09
Calciumoxyd	24·69
Magnesiumoxyd	16·38
Aluminiumoxyd	1·22

Dieses Material hat wegen seines etwas größeren Eisengehaltes einen um zirka 20° niedereren Schmelzpunkt. Die Zahlen bis 1280° beziehen sich auf Pulver, dann auf die gesinterte Masse; bei 1330° tritt Schmelzen ein.

[1] Tschermak's Mineral. Mitt., Neue Folge, Bd. I, 1879.

Temperatur	Widerstand	Anmerkung
1020°	97875	
1100	48997	Sehr undeutliches Tonminimum
1175	28726	
1200	28023	
1220	21486	
1260	14869	
1280	12533	
1290	11142	
1300	3686	
1310	1983	
1325	99·1	
1300	137·2	
1280		
1260	548	
1230	1036	
1280	2376	
1180	2571	
1100	9084	

Polarisation.

Es wurden nur schwache Ströme angewandt, da bei Anwendung von stärkeren Strömen Elektrolyse wenigstens im Schmelzfluß eintritt, wodurch dann der Zustand der Schmelze dauernd verändert wird.

Bei 900° wurde durch 10 Minuten ein Strom von $0 \cdot 2 \times 10^{-3}$ Ampere in die Schmelze geschickt; es trat keine Polarisation auf. Bei 1110° wurde ebenfalls kein Polarisationsstrom beobachtet.

Bei 1210° wurde durch 5 Minuten ein Strom von 1 Milliampere geschickt. Der Polarisationsausschlag betrug nur 2 *mm*.

Bei 1265° war noch kein bedeutender Polarisationsausschlag wahrnehmbar.

Erst bei 1310°, also in der Schmelze selbst, konnte ein meßbarer Polarisationsstrom erreicht werden. Es wurde durch 5 Minuten ein Strom von 5 Milliampere geschickt; bei der Entladung war der erste Ausschlag $= 11\,mm$ für $t = 0$ und für $t = 5$ Minuten war dieser Ausschlag auf $2\,mm$ gesunken. Der Widerstand war 195 Ω.

Die Berechnung ergab für

$$t = 0 \text{ Minuten } i = 0{\cdot}48 \times 10^{-3}$$
$$t = 5 \quad \text{»} \quad i = 0{\cdot}09 \times 10^{-3}$$
$$\varepsilon = i.10 = 0{\cdot}0936 \text{ Volt}$$

Man könnte allerdings einwenden, daß bei einem stärkeren Strom der Polarisationsstrom schon bei niedrigeren Temperaturen merklich geworden wäre; aber es kann wohl behauptet werden, daß wie in früheren Fällen so auch hier ein meßbarer Polarisationsstrom im festen Zustande nur in der Nähe des Schmelzpunktes auftritt.

Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur.

Königsberger[1] hat darauf aufmerksam gemacht, daß für die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit schlechter Leiter von der Temperatur die van 'tHoff'sche Gleichung

$$\frac{d \ln \varkappa}{dT} = -\frac{q}{RT^2}$$

anwendbar ist.

Ewald Rasch und F. Willy Hinrichsen[2] erhalten aus obiger Formel

$$\frac{d\varkappa}{\varkappa} = \frac{v'.dT}{T^2},$$

worin x die Leitfähigkeit, T die absolute Temperatur, v' eine Konstante vermutlich einer Wärmegröße bedeutet, woraus sie durch Rechnung folgende Gleichung ableiten:

---

[1] Physik. Z., 1907, VIII, 833.

[2] Z. f. Elektrochemie, *14*, 41 (1908).

$$\log W = \frac{v}{T} + C,$$

wenn $W = \frac{1}{\varkappa}$ der spezifische Widerstand, $C = \log W_\infty$ eine Materialkonstante ist.

Man kann daher $\frac{1}{T}$ als Abszisse, $\log W$ als Ordinate auftragen und erhält als Schaulinie für die Abhängigkeit der beiden Größen eine Gerade. Die genannten Autoren führten dies u. a. für Glas und Porzellan sowie Chlornatrium aus. Bei Eis ergeben sich entsprechend den zwei Aggregatzuständen Wasser und Eis zwei Kurven.

E. Rasch und F. Willy Hinrichsen haben auch die Abhängigkeit der Zähigkeit geschmolzener Salze von der Temperatur in Betracht gezogen und fanden, daß sie sich durch die gleiche logarithmische Funktion darstellen läßt wie der Widerstand.

Um nun die Anwendbarkeit der Formel

$$\log W = \frac{v}{T} + C$$

auch meinerseits zu prüfen, habe ich für Albit, Labradorit und Diopsid die Berechnungen durchgeführt und auch die Kurven gezeichnet.

1. Albit.

Die Zahlen sind folgende:

T absolute Temperatur	$\frac{1}{T}$	Widerstand in Ω	Spezifischer Widerstand W	$\log W$
1523°	0·657	51·0	21·25	1·3273
1493	0·669	51·5	21·46	1·3316
1473	0·679	54·5	22·71	1·3562
1418	0·705	68·3	28·41	1·4534
1373	0·728	77·3	32·2	1·5054
1313	0·762	103·6	43·1	1·6335
1273	0·786	112·6	46·8	1·6702
1213	0·824	160·4	69·3	1·8407

Man sieht, daß die Kurve geradlinig ist mit Ausnahme des Stückes, bei welchem ein allmählicher Übergang in den flüssigen Zustand stattfindet; hier ist die Kurve etwas gekrümmt.

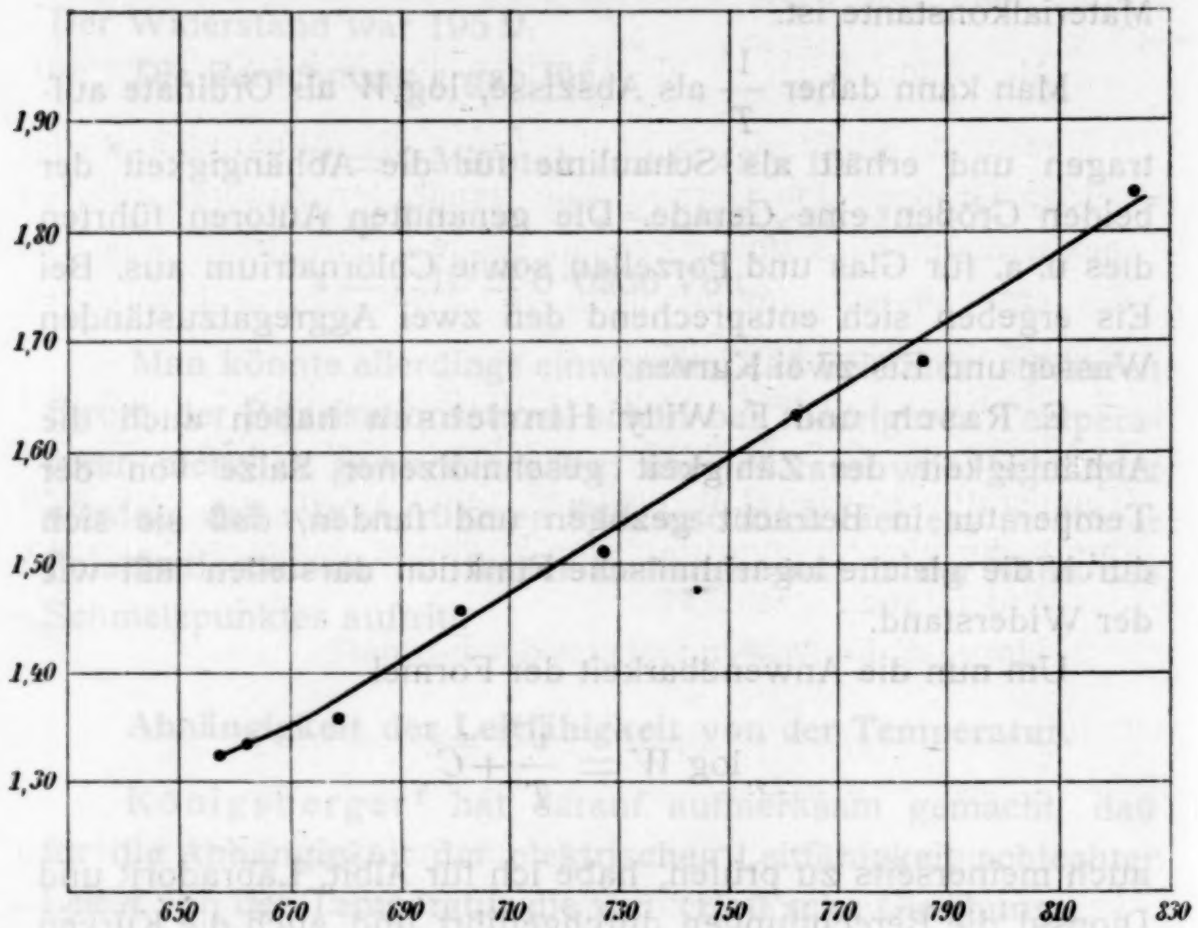


Fig. 9.

2. Labradorit.

T absolute Temperatur	$\frac{1}{T}$	Widerstand in Ω	Spezifischer Widerstand W	log W
1473°	$0{\cdot}6789 \times 10^{-3}$	950	396	2·5977
1543	$0{\cdot}648 \times 10^{-3}$	694	289	2·460
1583	$0{\cdot}6317 \times 10^{-3}$	567	236·0	2·3729
1613	$0{\cdot}620 \times 10^{-3}$	400	167·0	2·2227
1633	$0{\cdot}6124 \times 10^{-3}$	351	146·0	2·1644
1653	$0{\cdot}6049 \times 10^{-3}$	132	55·0	1·74
1662	$0{\cdot}6017 \times 10^{-3}$	99	41·2	1·613

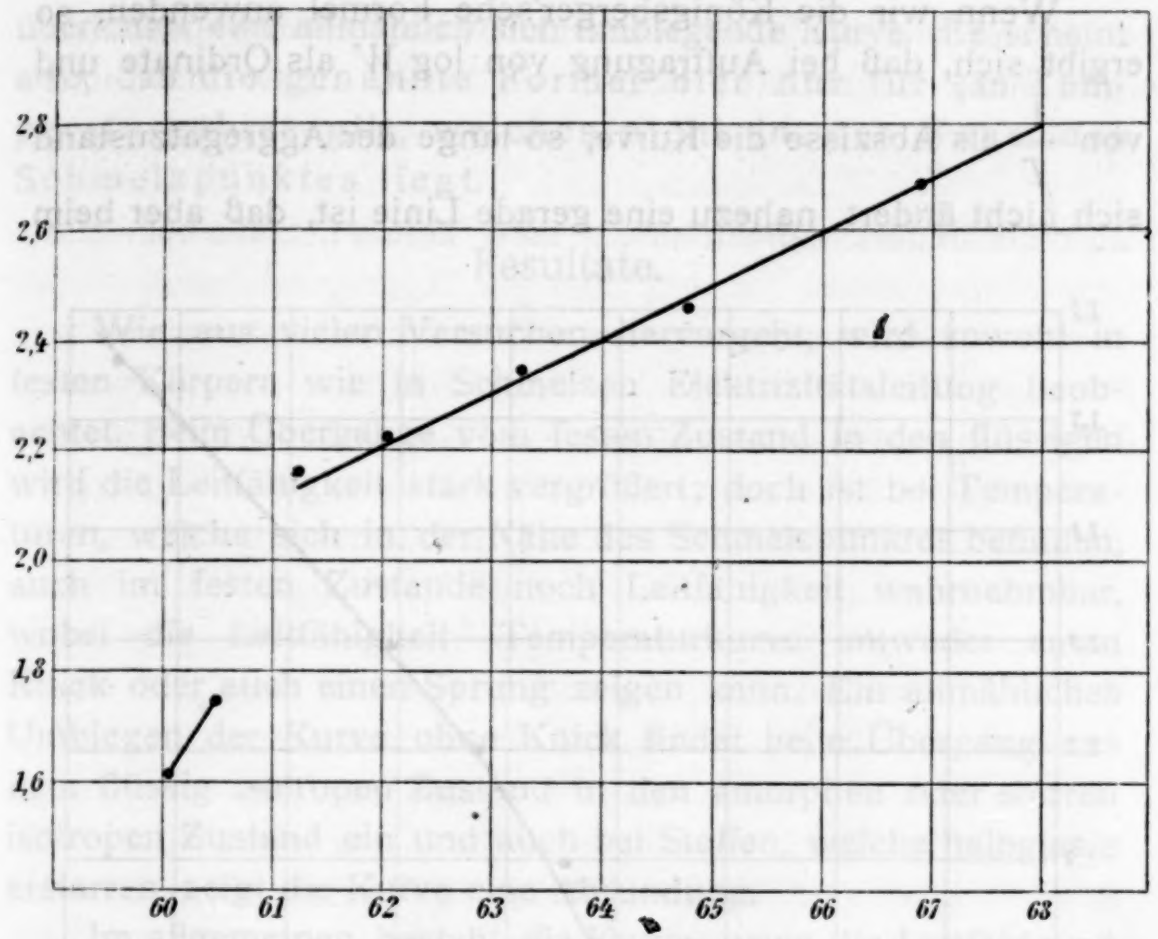


Fig. 10.

Heller Diopsid.

T absolute Temperatur	$\frac{1}{T}$	Widerstand in Ω	Spezifischer Widerstand W	log W
1643	$0{\cdot}608 \times 10^{-3}$	61	25·41	1·4080
1623	$0{\cdot}616 \times 10^{-3}$	62·6	26·04	1·4156
1608	$0{\cdot}622 \times 10^{-3}$	153	63·65	1·8038
1593	$0{\cdot}628 \times 10^{-3}$	387	160·99	2·2067
1573	$0{\cdot}635 \times 10^{-3}$	760	316·16	2·4999
1553	$0{\cdot}643 \times 10^{-3}$	1272	530	2·7242
1433	$0{\cdot}652 \times 10^{-3}$	1940	807	2·9069
1478	$0{\cdot}676 \times 10^{-3}$	7300	3041	3·4830

Auch hier ergeben sich zwei Kurven, eine für den flüssigen, eine andere für den festen Aggregatzustand.

Wenn wir die Königsberger'sche Formel anwenden, so ergibt sich, daß bei Auftragung von log W als Ordinate und von $\frac{1}{T}$ als Abszisse die Kurve, so lange der Aggregatzustand sich nicht ändert, nahezu eine gerade Linie ist, daß aber beim

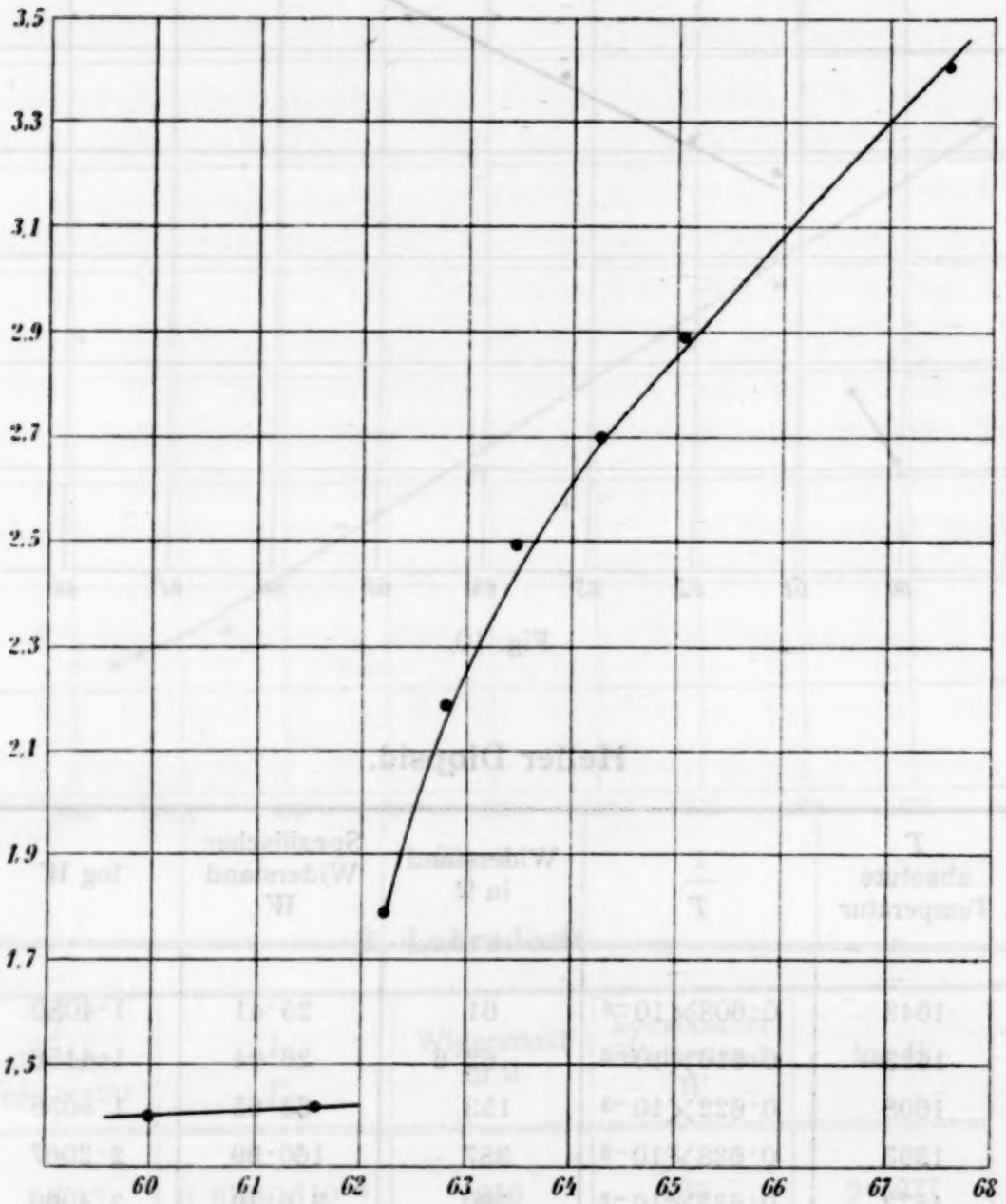


Fig. 11.

Übergang in einen anderen Aggregatzustand eine sprunghafte Änderung eintritt und für diesen dann eine zweite Gerade sich ergibt. Wo ein Gemenge von Krystallen mit unterkühlter Flüssigkeit vorlag, ist aber auch der Teil, der sich auf niederere Temperaturen bezieht, nicht geradlinig und es ergibt sich

überhaupt eine allmählich sich umbiegende Kurve. Es scheint also, daß die genannte Formel hier nur für ein Temperaturgebiet gilt, welches nicht in der Nähe des Schmelzpunktes liegt.

Resultate.

Wie aus vielen Versuchen hervorgeht, wird sowohl in festen Körpern wie in Schmelzen Elektrizitätsleitung beobachtet. Beim Übergange vom festen Zustand in den flüssigen wird die Leitfähigkeit stark vergrößert; doch ist bei Temperaturen, welche sich in der Nähe des Schmelzpunktes befinden, auch im festen Zustande noch Leitfähigkeit wahrnehmbar, wobei die Leitfähigkeit—Temperaturkurve entweder einen Knick oder auch einen Sprung zeigen kann. Ein allmähliches Umbiegen der Kurve ohne Knick findet beim Übergang aus dem flüssig isotropen Zustand in den amorphen oder starren isotropen Zustand ein und auch bei Stoffen, welche halbglasig erstarren, zeigt die Kurve eine Abrundung.

Im allgemeinen besteht die Kurve, wenn die Leitfähigkeit im festen Zustand und im flüssigen beobachtet wird, aus zwei Teilen, von denen der erste von zirka 200° unter dem Schmelzpunkte bis zu diesem nahezu vertikal, der zweite, welcher der Leitfähigkeit im flüssigen Zustand entspricht, nahezu horizontal ist. Daraus ergibt sich auch der Unterschied im Temperaturkoeffizienten für beide Teile; im ersten Teil ist er enorm groß, im zweiten Teile geringfügig. Wie sich die Kurve bei niederen Temperaturen von 0° bis etwa 1000° verhält, läßt sich nicht genau bestimmen, da die Widerstände bei krystallisierten Körpern derart groß sind, daß eine Messung entweder nicht angeht oder zu ungenau ausfällt; nur bei Gläsern läßt sich behaupten, daß die Kurve langsam ansteigt.

Aus dem Beobachtungsmaterial geht nun hervor, daß der Sprung oder Knick in der Kurve nicht immer mit dem Schmelzpunkte, der aber bei Silikaten ohnehin kein so scharfer ist wie bei anderen Salzen oder bei Metallen, genau zusammenfällt, sondern oft über ihm liegt. Was die Leitfähigkeitszahlen für die einzelnen Silikate anbelangt, so sind die Unterschiede keine sehr großen und die Werte an und für sich wohl infolge

der großen Viskosität kleine, wie ja auch die Wärmeleitfähigkeit eine geringe ist.

Aus der Darstellung, wie sie zuletzt als logarithmische Funktion des Widerstandes sich ergab, zeigt sich ebenfalls, daß die Widerstandskurve aus zwei Teilen besteht, einem für den festen, einem für den flüssigen Aggregatzustand, wobei hier ein deutlicher Sprung bemerkbar ist. Amorph-starrer und flüssiger Zustand geben eine kontinuierliche, nahezu gerade Linie, was beweist, daß hier eine Änderung des Aggregatzustandes nicht eintritt. Es ist dies, wenn man die innere Reibung der Flüssigkeit mit der des erstarrten Glases vergleicht, sehr auffallend, weil man die Leitfähigkeit hauptsächlich nur mit der inneren Reibung in Zusammenhang brachte; daß die Werte der Leitfähigkeit allerdings wohl wegen der Größe der inneren Reibung gering sind, wurde früher bemerkt.

R. Lorenz[1] hat aber auch darauf aufmerksam gemacht, daß Ionenreibung und innere Reibung nicht zusammengeworfen werden können. Tatsächlich besteht allerdings ein Zusammenhang zwischen innerer Reibung und Leitfähigkeit; indessen ist dies nicht, wie Foussereau und teilweise auch K. Arndt[2] meinen, der allein maßgebende, wie bereits in der ersten Mitteilung gezeigt wurde.

Der Widerstand von Stoffen, die im amorph-isotropen und im krystallisierten Zustande vorkommen, ist ganz verschieden, wie auch für polymorphe Phasen, und hier ist nicht die innere Reibung maßgebend, sondern der Molekularzustand.

Die wichtigste Konsequenz, welche wir aus den Versuchen ziehen, ist nun folgende:

Beim Übergange vom krystallisierten in den flüssigen oder amorph-starren Zustand findet eine plötzliche Änderung der Leitfähigkeit statt und ist der Punkt in der Kurve deutlich sichtbar; doch ist die Leitfähigkeit schon in der Nähe des Schmelzpunktes eine sehr große.

Das Auftreten von Polarisationsströmen und von Elektrolyse überhaupt zeigt sich bei festen Körpern nur 100 bis 200°

---

[1] Z. f. physik. Chemie, 1907; Berl. Berichte (1907), 3308, 4378.

[2] Z. f. Elektrochemie, *13* (1907).

unter dem Schmelzpunkte, während man bis 600° in diesen Stoffen überhaupt keine Leitfähigkeit findet und auch noch viele hundert Grade darüber jedenfalls keine elektrolytische Leitfähigkeit auftritt, da der Polarisationsstrom fehlt. Polarisationsströme treten aber in der Nähe des Schmelzpunktes auf.

Königsberger[1] u. a. nehmen an, daß im festen Zustande nur metallische Leitfähigkeit, also Elektronenleitung, möglich ist und daß nicht nur in Metallen, sondern auch in Sulfiden, Oxyden, Haloidsalzen und Oxysalzen im festen Zustand nur Elektronenleitung vorkommt, nicht aber elektrolytische Leitung. Durch die Arbeiten von Mönch, Weigel und Horton u. A. zeigt sich in der Tat, daß bei geringen Temperaturen, im festen Zustande nur metallische Leitung vorkommt; erst bei hohen Temperaturen, also in der Nähe des Schmelzpunktes, kommt Ionenleitung vor. Allerdings ist dieser Standpunkt noch nicht allgemein adoptiert und ist auch das bisher untersuchte Material noch nicht so groß, daß man elektrolytische Leitung bei festen Körpern, namentlich bei gesteigerter Temperatur, als ausgeschlossen betrachten könnte; bei niederen Temperaturen scheint dies aber wahrscheinlich zu sein, abgesehen von der durch Einschlüsse verursachten elektrolytischen Leitung wie bei Quarz u. a.

Entweder kann bei Temperaturen bis 200° unter dem Schmelzpunkt auch nur Elektronenleitung vorhanden sein oder aber es tritt in dem erhitzten Körper bereits elektrolytische Leitung auf. Möglicherweise sind bei hohen Temperaturen beide Arten von Elektrizitätsleitung vorhanden; bei den meisten Temperaturen überwiegt die Elektronenleitung, nur bei sehr hohen die Ionenleitung.

Wie haben wir uns nun die Tatsache zu erklären, daß im festen Zustand nur in der Nähe des Schmelzpunktes elektrolytische Leitung vorkommt?[2] Entweder gibt es im

---

[1] Jahrb. d. Radioaktivität und Elektronik, IV, 158 (1907); Verhandl. d. deutschen physik. Gesellschaft, IX, 286 (1907).

[2] Aufzuklären wäre noch der Fall des Jodsilbers, vgl. Königsberger, l. c.; v. Hasslinger spricht sich für elektrolytische Leitung in festen Körpern aus. Diese Sitzungsber., 1906, 1521.

festen Zustand überhaupt keine Ionen oder es findet Ionenzerfall statt, aber die Ionen sind unbeweglich. Welche Hypothese ist nun wahrscheinlicher?

Man könnte nun den Unterschied zwischen dem amorphen und dem krystallisierten Zustand auch darin finden, daß der Dissoziationsgrad völlig verschieden ist und daß im krystallisierten Zustand keine Ionen vorhanden sind; absolut unmöglich ist zwar diese Annahme nicht, aber immerhin sehr unwahrscheinlich, wie auch aus den Ausführungen von O. Lorenz[1] hervorgeht.

Es ist in der Tat kaum anzunehmen, daß die freien Ionen im Moment des Krystallisierens zu elektrisch neutralen Molekülen sich vereinigen; insbesondere müßte aber beim Schmelzpunkte plötzlich Dissoziation eintreten und unter jenem Punkte wäre elektrolytische Leitfähigkeit nicht denkbar.

Die Änderung der Leitfähigkeitskurve hängt wahrscheinlich nicht mit einer Änderung im Dissoziationsgrad, obwohl auch hier eine solche nicht ganz ausgeschlossen ist, sondern besonders mit der Änderung der Ionenbeweglichkeit zusammen. Wir sehen, daß in Gläsern wie in Schmelzen der Temperaturkoeffizient verhältnismäßig nicht sehr groß ist; erst beim Eintritt in den festen Zustand treten plötzlich große Veränderungen ein.

Die immer wahrscheinlicher werdende Tatsache, daß Krystalle (mit Ausnahme der Temperaturen bis 200° unter dem Schmelzpunkte) keine elektrolytische Leitung zeigen, beweist nur, daß eine Beweglichkeit der Ionen ausgeschlossen ist und der Vergleich der Leitfähigkeit eines und desselben Stoffes in krystallisierter und amorpher (isotrop-starrer) Phase bestätigt dies. Die Dissoziation braucht in beiden Phasen nicht verschieden sein, wohl aber die Ionenbeweglichkeit. Beim Übergang einer vollständig dissoziierten Flüssigkeit in den festen Zustand braucht sich der Dissoziationsgrad nicht zu ändern, aber die Ionenbeweglichkeit wird eine andere sein.

Daß im schmelzflüssigen Zustande[2] Zerfall in Ionen vorhanden ist, wird durch die Elektrolyse und die Leitfähigkeit

[1] Elektrolyse geschmolzener Salze, III, Ionentheorie.

[2] Die Übereinstimmung der elektrolytischen Dissoziation in wässerigen Lösungen und in Schmelzen begründet Lorenz, l. c., III, E.

erwiesen. Der Zerfall kann bei verschiedenen Stoffen ein verschiedener sein, scheint aber im allgemeinen ein bedeutender zu sein, und man kann annehmen, daß im schmelzflüssigen Zustande manche Stoffe gänzlich dissoziiert sein können; denn es ist bei der Bestimmung des Dissoziationsgrades auch die Beweglichkeit der Ionen zu berücksichtigen und da wir selten Flüssigkeiten von so geringer innerer Reibung haben wie wässerige Lösungen, so dürfte eine geringere Leitfähigkeit viel mehr auf geringe Ionenbeweglichkeit als auf geringen Ionenzerfall zurückzuführen sein.

Im festen Zustande bei gewöhnlicher Temperatur leitet der Körper nicht, weil eine Bewegung der Ionen nicht möglich ist. Man kann daher auch annehmen, daß der wesentliche Unterschied zwischen dem festen Zustand und dem flüssigen in bezug auf Elektrizitätsleitung darin besteht, daß die Ionen im festen Zustand im Raumgitter festgelegt sind; sie sind unbeweglich. Damit im Zusammenhange steht, daß im festen Zustand auch Diffusion nicht möglich ist, wie viele Krystalle, die seit Jahrtausenden miteinander verwachsen, stets unverändert bleiben, zeigen. Es ist kein osmotischer Druck im Krystallzustande meßbar, wenigstens bei niederen Temperaturen und geringen Drucken. Bei sehr hohen Drucken und sehr hohen Temperaturen ist eine Annäherung an den Flüssigkeitszustand vorhanden; dann können wenigstens bei metallischen Körpern Reaktionen im festen Zustand eintreten.

Mit Recht hebt Lorenz hervor, daß man die Idee fallen lassen muß, daß das Lösungsmittel die Ursache der elektrolytischen Dissoziation sei. Bei geschmolzenen Körpern oder gar bei festen in der Nähe des Schmelzpunktes kann von einem Lösungsmittel nicht mehr die Rede sein. Es ist auch nicht notwendig, anzunehmen, daß der undissoziierte Teil der Schmelze das Lösungsmittel für den dissoziierten bilde, wie es noch Abegg angenommen hatte.[1]

Es ist weiter wahrscheinlich, daß die Dissoziation von Schmelzen wie auch der festen Körper oft sehr groß ist und daß geringere Leitfähigkeit infolge großer innerer Reibung wegen der geringen Ionenbeweglichkeit entsteht.

[1] Z. f. Elektrochemie, 1899.

Krystallstruktur und Dissoziation.

Wenn wir die kinetische Theorie der Gase auf den festen Zustand anwenden, so kommen wir zu dem Resultat, daß ein Krystallbaustein sich bildet, wenn eine Anzahl Moleküle zufällig bestimmte Lagen einnehmen, die der Symmetrie des Stoffes entsprechen, und dann in derselben Lage erstarren; dies setzt aber eine größere Anzahl, und zwar eine verschiedene von Gas- oder Flüssigkeitsmolekülen voraus, was wiederum im Widerspruche mit anderen Erwägungen steht, nach welchen die Polymerisation im festen Zustande keine sehr große sein kann und ein Krystallmolekül auch aus nur wenigen Gasmolekülen bestehen kann. Es ist daher auch bezweifelt worden, ob Moleküle, den Gasmolekülen vergleichbar, im festen Zustande vorkommen.[1]

Trotz der großen Fortschritte der physikalischen Krystallographie geben uns die Strukturtheorien doch keinen merklichen Aufschluß über die Natur des festen Zustandes; denn, wie in der letzten Zeit Viola[2] und Friedel[3] ausführen, sind sie nur der mathematische Ausdruck für die Gesetze der rationalen Parameter oder Indices. Sie können uns keinen Aufschluß über die physikalische Beschaffenheit der festen Körper geben.

Die Betrachtung des Äquivalentvolumens und ihre Beziehung zum spezifischen Inhalt im Raumgitter kann uns nur über die relative Anzahl der Moleküle, welche in einem Krystallteilchen enthalten ist, Aufschluß geben, insofern als wir auf die Abstände der Moleküle schließen und daraus berechnen können, daß die Moleküle des einen Stoffes mehr voneinander entfernt sind als die eines anderen und daraus können wir auf die Dichtigkeit der Besetzung mit Molekülen schließen. Aber zu weiteren Schlüssen kommen wir nicht.

Groth[4] hat die Sohncke'sche Theorie der Krystallstruktur wohl wegen der eben angedeuteten Schwierigkeit dahin

---

[1] Groth, Chemische Krystallographie.
[2] Viola, Krystallographie, 335—337.
[3] Bulletin de la soc. min. de France, 1907, Dezemberheft.
[4] Chemische Krystallographie, p. 8.

abgeändert, daß er sich einen Krystall aus einer endlichen Zahl von ineinander gestellten Punktsystemen, die sämtlich gleich große und gleich gerichtete Deckschiebungen besitzen, denkt, aber nicht wie Sohncke die Punkte eines Teilsystems mit Molekülen, sondern mit gleichartigen Atomen besetzt; es würde daher ein derartiges Teilsystem aus einer Ineinanderstellung mehrerer Raumgitter bestehen, die sich durch die Orientierung der zu bildenden Atome unterscheiden.

Statt der Verteilung chemischer Moleküle im Raumgitter nimmt Groth an, daß die Atome im Krystall nach Raumgittern angeordnet sind; er[1] meint, daß in einem Salz wie z. B. K_2SO_4 drei Raumgitter vorhanden sind, von welchen das eine die Kaliumatome, das zweite die S-Atome und das dritte die O-Atome enthält.

Vorausgesetzt, daß eine solche Annahme, die ja gewiß hypothetisch ist, überhaupt zulässig ist, so würde man mit mehr Wahrscheinlichkeit solche Raumgitter annehmen, welche mit K'-Ionen und mit SO_4''-Ionen zu besetzen wären. Die Schwierigkeit liegt aber wie bei der Groth'schen Hypothese darin, daß wir hierin über den Erfahrungssatz der Sohncke'schen Theorie hinausgehen; die Groth'sche Theorie stößt auch auf bedeutende Schwierigkeiten bei iher Anwendung auf Hydrate und Molekülverbindungen.

Groth geht von der Annahme aus, daß bei krystallwasserhaltigen Substanzen H_2 und O getrennt im Raumgitter verteilt sind, »daß die Wasserstoff- und Sauerstoffatome des Wassers ebenso als Bestandteile der Krystallstruktur wie die übrigen Atome« zu denken sind. Diese Annahme, welche der Schwierigkeit der Unterscheidung des Krystallwassers und des Konstitutionswassers begegnen soll, hat aber geringe Wahrscheinlichkeit; denn es ist nicht einzusehen, warum beim Erhitzen eine bestimmte Anzahl von H- und O-Atomen austreten soll, ohne daß der ganze Körper sich zersetzt, was aber bei Krystallwasserhydraten nicht der Fall ist.[2]

---

[1] Chemische Krystallographie, p. 11, 71.

[2] Besonders der Fortbestand von Hydraten in Lösung ließe sich schwer auf diese Art erklären.

Die Erklärung, daß man es mit Netzen von durch Dissoziation entstandenen negativ und positiv geladenen Ionen des betreffenden Salzes und elektrisch neutralen Wassermolekülen zu tun hat, wäre eher plausibel, falls wir überhaupt auf eine derartige Strukturtheorie reflektieren; da bekanntlich der Dissoziationsgrad von H_2O ein äußerst schwacher ist, so würde beim Krystallisieren von H_2O auch keine Trennung in Ionen stattfinden, diese Wassermoleküle unverändert an der Krystallstruktur teilnehmen können und wird bei ihrem Austritte keine Zersetzung, wohl aber eine Volumveränderung nötig sein. Organische Substanzen, die keine oder nur sehr schwache Elektrolyte sind, könnten dieselbe Rolle spielen wie das Wasser. Das sind vorläufig nur Vermutungen, da ja, wie erwähnt, die ganze Annahme der Verteilung nach Raumgittern nicht festgestellt ist.

Wir sehen, daß, wenn wir ein festes Salz oder Oxyd schmelzen, die im festen Zustande sehr geringe elektrolytische Leitfähigkeit sich bedeutend vergrößern wird und umgekehrt. Es kann aber dieser Unterschied auch bei sich gleichbleibender Dissoziation durch die Verschiedenheit der Ionenbeweglichkeit sich erklären. Für den immerhin möglichen Fall eines vollkommen dissoziierten Elektrolyten würden die Schwingungen der festgelegten Ionen beim Übergang in den festen Zustand so klein sein, daß auch unter der Einwirkung äußerer Kräfte, wie der eines elektrischen Stromes, nicht mehr eine Bewegung derselben ermöglicht wird. Erst bei hohen Temperaturen würde eine geringe Ionenbeweglichkeit denkbar sein; ein solcher hoch erhitzter Körper zeigt z. B. auch in seinen optischen Eigenschaften große Veränderungen und bei hohen Temperaturen werden viele (vielleicht die meisten, denn Beobachtungen darüber liegen zumeist nicht vor) Krystalle isotrop, neigen also dem Flüssigkeitszustande zu.

Erhitzt man ein solches festes Salz, so werden die Schwingungen der elektrisch geladenen Moleküle sich vergrößern und in der Nähe des Schmelzpunktes könnten die Ionen unter der Einwirkung des elektrischen Stromes sich berühren und dadurch Stromleitung und Wanderungen erzeugen. Bei sehr vielen Körpern ist jedoch auch die metallische Leitung oder Elektronenleitung zu berücksichtigen, die

aber bei Salzen fehlt, daher diese zumeist bei niederer Temperatur nicht leiten.

Ich bin daher der Ansicht, daß ein fester, nicht leitender Körper, z. B. krystallisiertes NaCl, nicht aus undissoziierten Molekülen bestehen muß; im Gegenteil, er kann gänzlich oder zum größten Teil in Ionen zerfallen, die aber, da sie im Raumgitter festgelegt, unbeweglich sind und daher kann dieser Körper trotz seines Ionenzerfalles keine Elektrizitätsleitung aufweisen.

Im amorphen Zustande, z. B. bei Gläsern, ist bei niederer Temperatur offenbar die Ionenreibung so groß, daß Leitung nicht stattfindet; mit der Temperaturerhöhung können die Ionen erhöhte Beweglichkeit finden und das entspricht der Beobachtung.

Jedenfalls wird man bei allen chemisch-krystallographischen Betrachtungen, bei welchen im Krystall eine regelmäßige Verteilung von Atomen der Krystallstruktur entsprechend angenommen wird, eher aber Ionen, also + und — geladene Moleküle, anzunehmen haben und diese Ionen können zum Teil recht komplexe sein. Es ist auch zu erinnern, daß bei krystallwasserhaltigen Verbindungen und Molekülverbindungen H_2O und NH_3 die Ionen substituieren können (vergl. darüber Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie).[1]

Bezüglich der isomorphen Körper ist zu bemerken, daß bekanntlich die Beweglichkeit elementarer Ionen eine periodische Funktion ihres Atomgewichtes ist.[2] Man kann sich also leicht denken, daß Elemente von ähnlichem Atomgewicht eher gleichmäßig wandern können und beim Festwerden ebenfalls zusammen sich ausscheiden. Vergleicht man zwei isomorphe Körper, so wird bei zwei chemisch analogen Stoffen die Dissoziation der Größe nach ziemlich übereinstimmen die Ladungen der Ionen gleiche und auch die Ionenbeweglichkeit wird eine

---

[1] Braunschweig, F. Vieweg, 1905.

[2] Nernst, Theoret. Chemie, V. Aufl., 388.

ähnliche sein; ebenso wird die Verteilung der Ionen im Krystall eine ähnliche sein.[1]

Polymorphe Körper werden gegenwärtig so erklärt, daß man verschiedene Anordnung gleichmäßiger Moleküle annimmt, sei es nun, daß man verschiedene Punktsysteme mit gleichartiger gegenseitiger Stellung der Atome, respektive mit Raumgittern von verschiedener Deckschiebung (Groth) oder daß man wie Friedel Netze von gleichem Flächeninhalt, die gegeneinander gedreht sind, annimmt. Hiebei ist aber auf eine etwaige Polymerisation nicht mehr Rücksicht genommen. Man könnte auch annehmen, daß bei polymorphen Phasen die Zahl der undissoziierten Moleküle verschieden sein kann, und daß sie sich durch den Dissoziationsgrad unterschieden, daher verschiedene Ladung zeigen, und daß auch Polymerisation eine Rolle spielt; hiebei sei auf die Beziehungen zwischen Dielektrizitätskonstante und Polymerisation verwiesen.[2] Beim Lösen, Schmelzen würden natürlich alle jene im festen Zustande vorhandenen Unterschiede aufgehoben werden können.

---

[1] Malström, Annalen der Physik, Bd. 18 (1905), p. 413, nimmt im flüssigen Zustand eine regelmäßige Verteilung positiver und negativer Ionen an.

[2] Vgl. Abegg, Z. f. Elektrochemie, 1899.

Über das Äthylenbiguanid

von

Emil Dittler.

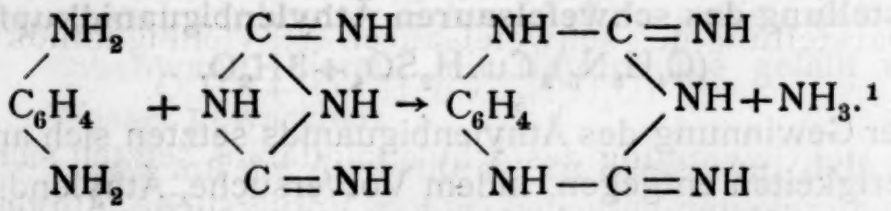
Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juni 1908.)

Wirken Monamine auf Dicyandiamid ein, so verläuft die Reaktion bekanntlich nach einem additiven Vorgange unter Bildung eines einfach substituierten Biguanids:

$$C_2H_4N_4 + R.NH_2 = C_2H_6N_5.R$$

Bei Diaminen dagegen scheint unter Abspaltung von Ammoniak Ringbildung einzutreten; wenigstens hat R. Ziegelbauer aus *o*-Phenylendiamin und Dicyandiamid *o*-Phenylenbiguanid nach folgendem Schema gewonnen:

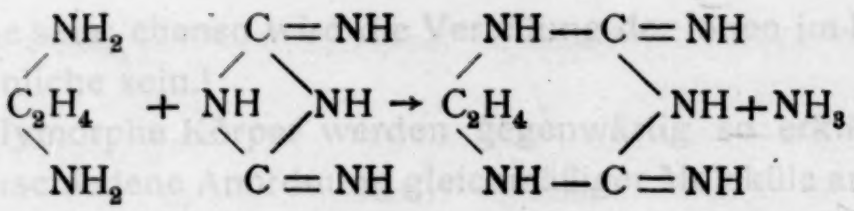


Man erhält also ein zweifach substituiertes Biguanid.

Da dieser einzige, bisher beobachtete Fall noch keine Verallgemeinerung zuläßt, habe ich auf Anraten von seiten des Herrn Professors Emich die Einwirkung eines aliphatischen Diamins, und zwar des Äthylendiamins auf Dicyandiamid untersucht.

Hierbei zeigte sich, daß die Reaktion in ganz analoger Weise vor sich geht, d. h. nach der Gleichung:

R. Ziegelbauer Monatshefte für Chemie, *17*, 625.



Es dürfte sich daher wohl um einen speziellen Fall einer allgemeinen Reaktion handeln; ob dieselbe überhaupt allen Diaminen gemeinsam ist, kann noch nicht entschieden werden, zumindest ist ihre Gültigkeit nun auch für die Homologen des Äthylendiamins wahrscheinlich.

Das Äthylenbiguanid ist wie die bisher dargestellten Biguanide eine einsäurige Base und gibt zwei Reihen von Salzen, von welchen die neutral reagierenden auf ein Molekül Base ein Molekül, die sauer reagierenden zwei Moleküle einer einbasischen Säure enthalten. Erstere werden daher passend als neutrale, letztere als saure Salze bezeichnet.

Ebenso wie die Kupferverbindung des freien Biguanids hat auch die Äthylenbiguanidkupferbase Ähnlichkeit mit den Erdalkalien, während die Salze der kupferfreien Base im Gegensatz zu jenen des *o*-Phenylenbiguanids in Wasser leicht löslich sind und daher den Charakter von Alkalisalzen besitzen.[1]

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Dicyandiamid auf Äthylendiaminchlorhydrat. Darstellung des schwefelsauren Äthylenbiguanidkupfers.

$(C_4H_8N_5)_2Cu.H_2SO_4+3H_2O$.

Der Gewinnung des Äthylenbiguanids setzten sich anfangs Schwierigkeiten entgegen, indem Vorversuche, Äthylendiaminchlorhydrat und Dicyandiamid in alkoholischer Lösung am Rückflußkühler aufeinander einwirken zu lassen, auch bei mehrstündiger Dauer des Versuches keine merkliche Ausbeute lieferten. Ebenso erschien die Methode, die beiden Körper im Ölbade bei einer Temperatur von 130° bis 150° zusammenzuschmelzen,[2] nicht vorteilhaft, da die Ausbeute selbst bei längerer Einwirkung eine äußerst geringe war.

---

[1] Smolka, Monatshefte für Chemie, *4*, 832.

[2] Monatshefte für Chemie, *9*, 228; *10*, 86.

Die Ursache hierfür scheint in der leichten Zersetzlichkeit der neuen Base zu liegen. Nach verschiedenen mehr oder minder ungünstigen Resultaten wurde folgendes Verfahren als das geeignetste befunden: Man schmilzt 1 Mol. Äthylendiaminchlorhydrat[1] (8 *g*) und 1 Mol. Dicyandiamid[2] (5 *g*) in fein zerriebenem Zustand unter fortwährendem Rühren zusammen. Bei 80° bis 100° entsteht eine weißlichgraue Schmelze, welche sich bei einer Temperatur von 140° bis 150° zu einer homogenen zähen Masse verflüssigt. Bei dieser Temperatur ist der Schmelzprozeß zu unterbrechen; erhitzt man nur einige Grade höher, so tritt Zersetzung der Base ein. Aus der wässerigen Lösung der Schmelze kann man durch mehrmaliges Umkrystallisieren noch unverbrauchtes Dicyandiamid zurückgewinnen.

Das etwas eingedampfte Filtrat wurde behufs weiterer Verarbeitung mit Kupfersulfat versetzt; trotz der sauren Reaktion der Lösung entstand sofort ein voluminöser rosenroter und seidenglänzender Niederschlag, welcher sich unter dem Mikroskop in vollkommen einheitliche, kleine Nädelchen auflöste und in viel kaltem Wasser etwas, in Natronlauge leicht mit roter Farbe gelöst werden konnte. Aus dem Filtrat des abgesaugten Niederschlages konnten beim Eindampfen noch kleinere Mengen Äthylenbiguanidkupfersulfat gewonnen werden. Zur Reinigung wurde der gesamte Niederschlag in gerade so viel verdünnter Schwefelsäure gelöst, daß die rote Farbe verschwand, hierauf mit Natronlauge gefällt und mit kaltem Wasser gewaschen.

In bezug auf die Ausbeute ist zu bemerken, daß dieselbe günstiger ausfällt, wenn die beiden Ausgangskörper in kleinen Mengen von 5 bis 10 *g* zusammengeschmolzen wurden. Aus 26 *g* Gemisch konnten auf diese Weise 7 *g* Äthylenbiguanidkupfersulfat entsprechend 25% der theoretisch berechneten Menge erhalten werden.

---

[1] Cl-Gehalt berechnet 53·3%, gefunden 53·13%.

[2] Schmelzpunkt 205°. Das Präparat wurde dem Laboratorium von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt vormals Rößler in Frankfurt a. M. überlassen, wofür ich dieser Firma zu großem Dank verpflichtet bin. F. Emich.

Aus einer kleinen Probe des in heißem Wasser gelösten Niederschlages schieden sich bei längerem Stehen sehr schön karminrot gefärbte Kryställchen aus, die zwischen Filtrierpapier abgepreßt und bei 110° getrocknet zu folgenden Analysen verwendet wurden:

1. 0·4397*g* Substanz in verdünnter Schwefelsäure gelöst und im Platintiegel mit Zn behandelt gaben 0·0583*g* Cu.
2. 0·2272*g* Substanz ebenso analysiert gaben 0·0343*g* Cu.
3. 0·4547*g* Substanz gaben 0·2567*g* $BaSO_4 = 0·1056$ SO_4.
4. 0·4187*g* Substanz gaben 0·2398*g* $BaSO_4 = 0·0987$ SO_4.
5. 0·4397*g* Substanz verloren beim Erhitzen auf 110° 0·0525*g* Wasser.
6. 0·5127*g* Substanz verloren beim Erhitzen auf 110° 0·0580*g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $(C_4H_8N_5)_2CuH_2SO_4+3H_2O$	Gefunden	
		I	II
Cu	15·25	15·06	15·10
SO_4	23·73	23·23	23·58
$3H_2O$.....	11·52	11·9	11·31

Saures schwefelsaures Äthylenbiguanid.

$(C_4H_9N_5).H_2SO_4$.

Schwefelsaures Äthylenbiguanidkupfer wird in möglichst wenig stark verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff entkupfert, filtriert und mit viel Alkohol gefällt. Es entsteht ein aus weißen Nädelchen bestehender Niederschlag, welcher abgesaugt und mit Alkohol gewaschen reines, saures schwefelsaures Äthylenbiguanid darstellt.

Analysen:

1. 0·2022*g* Substanz bei 105° getrocknet gaben 0·2099 $BaSO_4 = 0·0864g$ SO_4.
2. 0·3252*g* Substanz bei 105° getrocknet und mit Bleichromat und Kupferoxyd verbrannt gaben 0·1393*g* H_2O und 0·2568*g* CO_2.
3. 0·2490*g* Substanz nach Dumas verbrannt lieferten bei 22° und 736·5*mm* Druck 69·45 cm^3 trockenen N.
4. Ein Titrierversuch mit Barytwasser lieferte folgendes Resultat: 0·4519*g* Substanz bei 110° getrocknet und mit auf $^1/_{10}$ normaler Salzsäure gestelltem Barytwasser von dem Gehalte 1 $cm^3 = 19·68$ *mmg* SO_3 titriert verbrauchten 4·05 cm^3 $Ba(OH)_2$, d. i. 79·98 *mmg* SO_3.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $(C_4H_9N_5).H_2SO_4$	Gefunden
SO_4	42·73	42·67
C	21·33	21·54
H	4·89	4·76
N	31·11	31·25
$^1/_2$ Äqu. SO_3 .	17·78	17·70

Das Salz ist hygroskopisch, aber nicht zerfließlich, in Wasser leicht, in Alkohol und Äther nicht löslich. Die wässerige Lösung gibt mit folgenden Reagentien charakteristische Salze, respektive Doppelsalze:

Nickelsulfat: nach vorsichtigem Neutralisieren mit Natronlauge einen orangegelben, in Wasser unlöslichen, in heißer Natronlauge sehr schwer löslichen Niederschlag.

Kobaltnitrat: ebenso neutralisiert einen indischroten, in heißem Wasser unlöslichen Niederschlag.

Chromsäure: ein gelblich rotes, aus mikroskopischen Prismen und sechseckigen Tafeln bestehendes Salz von lebhaftem Glanze; dasselbe ist in Wasser löslich.

Goldchlorid: feine, zu Büscheln vereinigte, in Wasser lösliche Nadeln.

Platinchlorid: kreuz- und spießförmige Krystallskelette von gelber Farbe.

Pikrinsäure: ein intensiv gelb gefärbtes Salz. Aus heißem Wasser zweimal umkrystallisiert und bei 110° getrocknet stellt dasselbe feine, zu sphärolitischen Kugeln gruppierte rhombische Nadeln dar, die in heißem Wasser löslich, in Alkohol und Äther unlöslich sind.

Pikrolonsäure: der entstandene Niederschlag glich in seiner Schwerlöslichkeit und Farbe dem der Pikrinsäure, in seiner sonstigen Beschaffenheit etwa dem Äthylenbiguanidkupfersulfat.

Neutrales schwefelsaures Äthylenbiguanid.

$(C_4H_9N_5)_2H_2SO_4$.

Äthylenbiguanidkupfersulfat wird fein zerrieben, mit Wasser aufgeschlemmt und mit Schwefelwasserstoff ent-

kupfert. Das Filtrat vom Kupfersulfid bildet zunächst nach dem Einengen am Wasserbad in der Regel eine übersättigte Lösung, welche erst nach längerem Stehen zu einem Aggregat von Nadeln erstarrt.

Analyse:

0·2145*g* Substanz, bei 110° getrocknet, gaben 0·1406*g* $BaSO_4$, entsprechend 0·0578*g* SO_4.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $(C_4H_9N_5)_2H_2SO_4$	Gefunden
SO_4	27·23	26·95

Saures salzsaures Äthylenbiguanid. $(C_4H_9N_5).2HCl$.

Dieses Salz ist durch Umsetzung von saurem Sulfat mit Chlorbaryum leicht zu erhalten; es bildet glasglänzende, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle.

Analysen:

1. 0·4112*g* Substanz gaben, bei 110° getrocknet, 0·5892*g* AgCl, d. i. 0·1457 Cl.
2. 0·3851*g* Substanz gaben, bei 110° getrocknet, 0·5468*g* AgCl, d. i. 0·1352 Cl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $(C_4H_9N_5)2HCl$	Gefunden	
		I	II
Cl.....	35·44	35·43	35·12

Neutrales chromsaures Äthylenbiguanid. $(C_4H_9N_5)_2H_2CrO_4$.

Versetzt man das neutrale Äthylenbiguanidchlorhydrat mit etwas verdünnter Chromsäurelösung, so scheiden sich alsbald kurze, prismatische, gelblichrote Kryställchen ab, welche beträchtliche Größe erreichen und sich aus heißem Wasser leicht umkrystallisieren lassen.

Analysen:

1. 0·4413*g* Substanz, bei 110° getrocknet, lieferten 0·0919*g* Cr_2O_3.
2. 0·3197*g* Substanz, bei 110° getrocknet, lieferten 0·0658*g* Cr_2O_3.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $(C_4H_9N_5)_2H_2CrO_4$	Gefunden I	Gefunden II
Cr.....	13·98	14·25	14·10

Neutrales pikrolonsaures Äthylenbiguanid.

$C_4H_9N_5 . C_{10}H_8O_5N_4$.

Das neutrale pikrolonsaure Äthylenbiguanid stellt einen intensiv gelben, flockigen und sehr voluminösen Niederschlag dar, der sich unter dem Mikroskop in feinste Nädelchen auflöst. In Wasser ist derselbe sehr schwer löslich, weshalb die Pikrolonsäure als Reagens auf Äthylenbiguanid empfohlen werden kann.

Bei 220° schwärzt sich das Salz, ohne jedoch zu schmelzen.

Analyse:

0·1904*g* exsikkatortrockene Substanz, nach Dumas verbrannt, gaben bei 21° C. und 733·6*mm* Druck 55*cm*³ trockenen N.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_4H_9N_5 . C_{10}H_8O_5N_4$	Gefunden
N.....	32·28	32·34

Äthylenbiguanid. $[(C_4H_9N_5)H_2O?]$.

Wird das neutrale Äthylenbiguanidsulfat in der Kälte mit Barytwasser behandelt und die völlig schwefelsäurefreie alkalisch reagierende Lösung stark eingedampft, so entsteht ein salzig schmeckender Syrup, aus dem selbst bei tagelangem Stehen über Schwefelsäure nichts auskrystallisiert, der aber mit Pikrinsäure, Pikrolonsäure und den anderen beim sauren Sulfat erwähnten Reagentien die daselbst beschriebenen Niederschläge gibt, also offenbar die freie Base darstellt. Wird hingegen das neutrale Sulfat mit Barytwasser in der Siedehitze

versetzt, so verschwindet schon nach einiger Zeit die Biguanidkupferreaktion. Dagegen enthält die Lösung nun reichlich Äthylendiamin, da z. B. mit Pikrinsäure ein Niederschlag entsteht, welcher durch seinen Schmelzpunkt von 233°[1] als Äthylendiaminpikrat identifiziert werden konnte. Werden Äthylenbiguanidverbindungen über 150° erhitzt, so scheint die Umsetzung viel komplizierter vor sich zu gehen.

---

[1] Schmelzpunkt nach Gabriel und Weiner, Berliner Ber., *21*, 2670, 233 bis 235°.

Über das Dimethyloaurin

von

J. Herzig.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juni 1908.)

Zu den Verbindungen, welche sich mit den gewöhnlichen Mitteln schlecht oder gar nicht, mit Diazomethan hingegen leicht und erschöpfend methylieren lassen, gehört auch das Aurin; die dabei entstehende Verbindung ist das Dimethyloaurin. Diese Substanz ist in Äther nahezu unlöslich und man erhält sie infolgedessen bei Anwendung alkoholfreien Äthers direkt krystallinisch, wenn Aurin mit einem Überschuß von Diazomethan in ätherischer Suspension behandelt wird. Sie krystallisiert in orangen kompakten Nadeln vom Schmelzpunkt 183 bis 186°. Der Stoff läßt sich nur unter großen Verlusten aus Alkohol umkrystallisieren und am besten eignet sich zur Reinigung das Fällen mit Äther aus einer sehr konzentrierten Lösung in Benzol.

Das Aurin wurde mir von Herrn Prof. v. Georgevics zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm meinen besten Dank abstatte. Es ist, obwohl vollkommen krystallinisch, noch durch das Acetylprodukt gereinigt worden.

Das Dimethyloaurin hat auch Baeyer[1] in Händen gehabt, ohne es aber weiter zu untersuchen.

Das Studium des Dimethyloaurins gestaltet sich in vielfacher Beziehung sehr kompliziert, und zwar hauptsächlich aus dem Grunde, weil bei den meisten Reaktionen die Tendenz zur Bildung schmieriger amorpher Massen vorwiegt und

[1] Berl. Ber., *35*, 1200 und 3031 (1902).

bisher nur vereinzelte krystallinische Derivate erhalten werden konnten. Die Versuche sind infolgedessen nicht vollkommen abgeschlossen und tragen daher in mancher Beziehung mehr oder weniger provisorischen Charakter an sich.

Bei dieser schwierigen und langwierigen Untersuchung bin ich in verschiedenen Zeiträumen mit großer Ausdauer von den Herren S. Epstein und Rich. Kohn unterstützt worden.

Das Dimethyloaurin selbst sowie fast alle bisher dargestellten Derivate desselben zeigen das merkwürdige, bisher nicht aufgeklärte Verhalten, daß sie bei den Methoxylbestimmungen trotz aller Kautelen keine scharfen Zahlen liefern. Dies scheint von sekundären Reaktionen herzurühren, welche auch dadurch wahrscheinlich gemacht werden, daß das Entmethylierungsprodukt nicht unverändertes reines Aurin, sondern ein Gemisch amorpher Massen von stark phenolischem Geruch darstellt.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Dimethyloaurins ergab folgendes Resultat:

I. 0·1656*g* Substanz gaben 0·4836*g* Kohlensäure und 0·0890*g* Wasser.
II. 0·1726*g* Substanz gaben 0·5018*g* Kohlensäure und 0·0884*g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{19}H_{12}O(OCH_3)_2$
C	79·65	79·29	79·25
H	5·97	5·69	5·66

Die Methoxylbestimmungen lieferten folgende Grenzwerte:

In 100 Teilen:

	Gefunden	$C_{19}H_{12}O\begin{matrix}OCH_3\\OH\end{matrix}$	$C_{19}H_{12}O(OCH_3)_2$
OCH_3	15·74 bis 18·10	10·19	19·50

Diese Differenz dürfte wohl kaum von einem Gehalt an der Monomethyloverbindung herrühren, weil nach dem Umkrystallisieren weder eine stärkere Änderung im Schmelzpunkt noch eine bessere Koinzidenz der gefundenen und berechneten Werte konstatiert werden konnte. Eine andere Methode der Trennung als die durch Umkrystallisation ist aber nicht gut

möglich, da das Dimethyloaurin unerwarteterweise in Alkali löslich ist. Beobachtungen ähnlicher Art bei chinoiden Stoffen sind schon wiederholt gemacht worden und ebenso sind verschiedene Versuche zu verzeichnen, diese Löslichkeiten zu erklären. Die zur Aufhellung in unserem Falle angestellten Versuche haben bis jetzt zu keinem positiven Resultat geführt und im besonderen konnte beim weiteren Methylieren kein krystallinisches Produkt erhalten werden. Es entstehen vielmehr amorphe, in Alkali unlösliche rote Massen. Dieses Ergebnis scheint jedenfalls gegen die Auffassung der Kaliumverbindung als Carbinolderivat zu sprechen, da sonst das ziemlich stabile Trianisylcarbinol von Baeyer[1] hätte erhalten werden müssen. Es ließe sich übrigens auch gegen diese Annahme die Färbung der Lösung anführen.

Die Löslichkeit in Kali wird vielleicht mit einer anderen Eigenschaft des Dimethyloaurins in Verbindung gebracht werden können. Versucht man, diesen Körper aus verdünnter Salzsäure (1:1) umzukrystallisieren, so scheiden sich beim Erkalten rote kompakte Krystalle aus, welche den nicht schönen, aber konstanten Schmelzpunkt von 57 bis 65° zeigen.

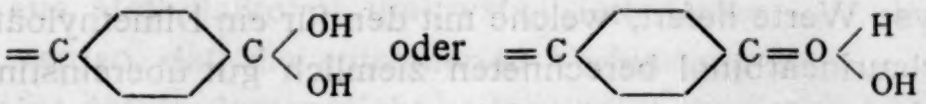
Die Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz lieferte folgendes Resultat.

0·1784 *g* Substanz gaben 0·4922 *g* Kohlensäure und 0·0919 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{18}O_3.H_2O$
C	75·24	75·00
H	5·72	5·95

Es hat also die Verbindung ein Molekül Wasser aufgenommen und man könnte dabei an eine stärkere Bindungsart, etwa als Hydrat, denken. Ohne die Möglichkeiten erschöpfen zu wollen, möchte ich beispielsweise zwei anführen:



[1] Berl. Ber., *35*, 1198 (1902).

Bei 110° verliert der Körper die Elemente des Wassers und zeigt dann den Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt des oben beschriebenen Dimethyloaurins.

0·5235 *g* lufttrockene Substanz verloren 0·0283 *g*.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{18}O_3.H_2O$
H_2O	5·41	5·36

Die Erwartung, daß auf dem Wege des Umkrystallisierens des Hydrats eine Substanz resultieren würde, deren Werte für Methoxyl mit den berechneten besser übereinstimmen werden, ist nicht in Erfüllung gegangen. Gefunden 15·93% OCH_3, berechnet 18·45% OCH_3.

Mit Rücksicht auf die oben erwähnte Möglichkeit eines Zusammenhanges der Hydratbildung und der Löslichkeit in Kali wurde die Einwirkung von Diazomethan auf das Hydrat studiert. Es konnte aber keinerlei Reaktion konstatiert werden.

Acetylderivate.

Sehr merkwürdig und interessant gestalten sich die Verhältnisse beim Acetylieren des Dimethyloaurins. Ich möchte vorerst daran erinnern, daß sich Aurin ganz leicht und glatt acetylieren läßt unter Bildung des Triacetylaurincarbinols. Dimethyloaurin läßt sich mit Anhydrid allein oder unter Zusatz von Natriumacetat nur schlecht acetylieren, hingegen geht die Reaktion viel besser mit Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure. Man läßt 2 bis 3 Tage stehen; die nach dem Eingießen in Wasser sich ausscheidende Masse wird bisweilen erst nach einigen Tagen fest. Krystallisiert man die feste abgesaugte Masse aus Äthylalkohol um, so erhält man schöne weiße Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 136 bis 138°, deren Analyse Werte liefert, welche mit den für ein Dimethyloäthyloacetylaurincarbinol berechneten ziemlich gut übereinstimmen. Die Untersuchung des im Vakuum über Ätzkali getrockneten Körpers von verschiedenen Darstellungen ergab folgende Werte:

I. 0·2087 *g* Substanz gaben 0·5627 *g* Kohlensäure und 0·1247 *g* Wasser.
II. 0·1748 *g* » » 0·4718 *g* » » 0·1061 *g* »
III. 0·1764 *g* » » 0·4761 *g* » » 0·1069 *g* »
IV. 0·2016 *g* » » 0·5428 *g* » » 0·1192 *g* »
V. 0·1613 *g* » » nach Zeisel 0·2596 *g* Jodsilber.
VI. 0·1646 *g* » » » » 0·2730 *g* »
VII. Acetylbestimmung nach Wenzel. (1 Teil H_2SO_4 : 2 Teile H_2O, 2 Stunden bei 100°). 0·2136 *g* Substanz verbrauchten nach dem Abdestillieren 5·6 cm^3 $^n/_{10}$ KOH.

In 100 Teilen:

	Gefunden							$C_{19}H_{12}(OCH_3)_2(OC_2H_5)(OC_2H_3O)$
	I	II	III	IV	V	VI	VII	
C	73·53,	73·61,	73·61,	73·44,	—	—	—	73·86
H	6·64,	6·74,	6·74,	6·55,	—	—	—	6·40
OCH_3	—	—	—	—	14·16,	14·61	—	15·27
OC_2H_5	—	—	—	—	10·32,	10·62	—	11·08
C_2H_3O	—	—	—	—	—	—	11·27	10·59

In bezug auf die Eigenschaften soll hervorgehoben werden, daß die Substanz rein weiß erhalten werden kann, daß aber die alkoholische Lösung offenbar durch hydrolytische Spaltung immer etwas gelb ist.

In sehr schlechter Ausbeute entsteht die Substanz auch beim Behandeln von Dimethyloaurin mit Essigsäureanhydrid allein. Das nach zweistündigem Kochen ins Wasser gegossene Reaktionsprodukt wird auch nach Tagen nur halbfest und beim Umkrystallisieren aus Alkohol scheidet sich zuerst eine schmierige Masse aus. Aus dem Filtrat konnte nach einigen Tagen eine sehr geringe krystallinische Ausscheidung gewonnen werden, welche nach wiederholtem Umkrystallisieren sich durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt als das oben beschriebene Derivat erwies.

Von der Analyse abgesehen kann noch ein weiterer Beweis für die Konstitution dieser Verbindung dadurch erbracht werden, daß ein wesentlich anderes Produkt erhalten wird, wenn man die ursprünglich ausgeschiedene Masse anstatt aus Äthyl- aus Methylalkohol umkrystallisiert. Dabei kann beobachtet werden, daß die entstehende Verbindung leichter zersetzlich ist, infolgedessen nicht so leicht rein weiß auskrystallisiert und daß die alkoholische Lösung der weißen Krystalle

auch gelber ist als die des entsprechenden Äthyloderivates. Die Verbindung schmilzt konstant bei 105 bis 108° und die Analyse des im Vakuum über Ätzkali getrockneten Stoffes lieferte folgende Werte:

I. 0·1573 *g* Substanz gaben 0·4214 *g* Kohlensäure und 0·0914 *g* Wasser.
II. 0·2187 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·3647 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		$C_{19}H_{12}(OCH_3)_3(OC_2H_3O)$
	I	II	
C	73·06	—	73·47
H	6·4	—	6·12
OCH_3	—	22·03	23·73

Mit Rücksicht auf die erwähnten Tatsachen ist das Verhalten des Aurins selbst gegen Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure kontrolliert worden. Dabei hat sich kein wesentlicher Unterschied gegen die früheren unter Anwendung von Anhydrid und Acetat ausgeführten Versuche ergeben. Das aus Äthylalkohol umkrystallisierte Acetylaurin besaß, wie schon wiederholt beobachtet, den Schmelzpunkt 169 bis 171° und lieferte bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel ein rein negatives Resultat.

Wichtig ist nunmehr die Frage, ob das rohe Acetylprodukt vor dem Umkrystallisieren aus Alkohol das freie Carbinol $C_{19}H_{12}(OCH_3)_2(OC_2H_3O)OH$ oder das Acetylprodukt desselben $C_{19}H_{12}(OCH_3)_2(OC_2H_3O)_2$ darstellt. Bis in die letzte Zeit schien kein Weg vorhanden, diese Frage zu beantworten, da jeder Versuch zur Reinigung des direkt erhaltenen Acetylproduktes mißlungen war. Heute kann man sagen, daß durch Fällen mit Petroläther aus einer Lösung in Toluol eine krystallinische Substanz erhalten wird, deren Reindarstellung aber noch mit einigen Schwierigkeiten verbunden zu sein scheint. Die bisherigen analytischen Werte sprechen vorläufig eher für das Acetylprodukt als für das freie Carbinol.

Sei dem übrigens wie immer, so macht die Erklärung der Bildung der Acetylalkyloderivate und deren Formulierung bei dem uns bekannten Verhalten des Carbinolhydroxyls keine

weiteren Schwierigkeiten. Es muß aber hervorgehoben werden, daß die Acetylalkyloderivate in dem Punkte der Verseifung sich ganz anders verhalten, als man erwarten müßte. Die Alkyläther des Triphenylcarbinols, der Carbinolbase des Krystallvioletts und des Bittermandelölgrüns sind gegen Alkali sehr beständig, lassen sich aber mit sehr geringen Mengen von Säuren verseifen. Die oben beschriebenen Acetylalkyloderivate sind aber sowohl mit Säuren als auch mit Alkalien leicht verseifbar und liefern das Dimethyloaurin. Ein Versuch wurde auch derart modifiziert, daß nach dem Verseifen mit Kalilauge das Dimethyloaurin durch Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Lösung gewonnen wurde. Man wird wohl trotzdem den Acetylalkyloderivaten in erster Linie die Konfiguration

$$(\text{Alk. O}).\text{C}\begin{cases}\text{C}_6\text{H}_4\,(\text{O Alk.})\\ \text{C}_6\text{H}_4\,(\text{O Alk.})\\ (\text{C}_6\text{H}_4\,(\text{O Ac.})\end{cases}$$

zuerkennen müssen, aber die oben erwähnte Differenz darf nicht außer acht gelassen werden.

Die Auflösung des Dimethyloaurins in Kali läßt sich durch einen größeren Zusatz an Kali nahezu vollkommen entfärben. Beim Einleiten von Kohlensäure in die entfärbte Lösung scheidet sich eine nahezu weiße Substanz aus, während die Lösung, je näher man dem Neutralitätspunkt kommt, intensiver gefärbt wird. Versuche, die farblose Substanz zu erhalten, sind bisher mißlungen, indem sie sich unter der Hand in das Dimethyloaurin umwandelt; sie sollen aber mit Rücksicht auf die Wichtigkeit des Gegenstandes fortgesetzt werden.

Versuche zur Reduktion, zur reduzierenden Acetylierung, zur Herstellung der Hydrocyanverbindung sowie in verschiedenen anderen Richtungen ergaben vorläufig nur amorphe schmierige Massen, die nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnten.

Diese Arbeit ist mit Hilfe einer Subvention der kaiserl. Akademie der Wissenschaften ausgeführt worden.

Zur Kenntnis des Resoflavins.

V. Mitteilung über Laktonfarbstoffe

von

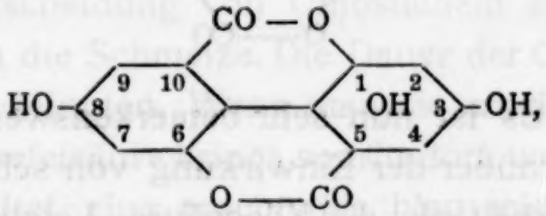
J. Herzig und **S. Epstein.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Juni 1908.)

I. Verhalten des Resoflavins gegen geschmolzenes Kali.

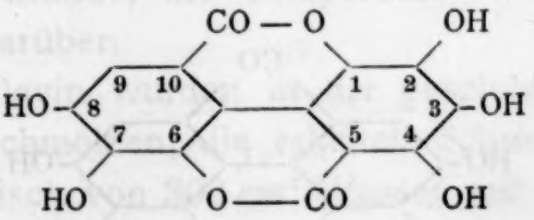
Das Resoflavin hat nach Herzig und Tscherne[1] die Konstitution



wobei nur betreffs der Stellung einer Hydroxylgruppe eine Unsicherheit geblieben war, da für dieselbe die beiden Orte 2 und 4 möglich sind. Es entsteht aus der 1-3-5-Dioxybenzoesäure genau so wie die Flavellagsäure aus Gallussäure[2] unter Biphenyl- und Laktonbindung sowie Eintritt einer neuen Hydroxylgruppe gemäß der Gleichung

$$2\,C_7H_6O_4 + O_2 = C_{14}H_6O_7 + 3\,H_2O.$$

Bei der Bildung der Flavellagsäure



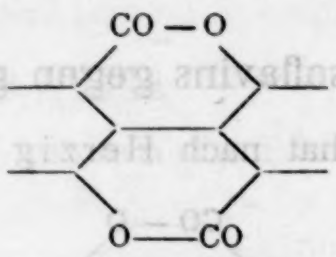
[1] Monatshefte für Chemie, *29*, 281 (1908).

[2] Proceedings Chem. Soc., *22*, 41; Journ. Chem. Soc. London, *89*, 251; C. 1906, I, 1417; D. R. P. 85390; Monatshefte für Chemie, *25*, 603 (1904).

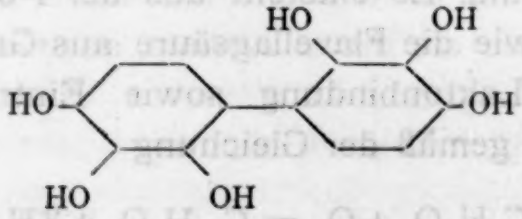
ist für den Eintritt der neuen Hydroxylgruppe nur ein Ort (4) frei und daher ist die Stellung bei dieser Verbindung eindeutig festgelegt.

Es liegt nahe, auch bei dem Resoflavin die gleiche Stellung der neu eintretenden Hydroxylgruppe anzunehmen und, wie in der Folge zu ersehen sein wird, konnten wir für diese Stellung auch aus dem Verhalten des Resoflavins in der Kalischmelze einen weiteren Wahrscheinlichkeitsbeweis erbringen.

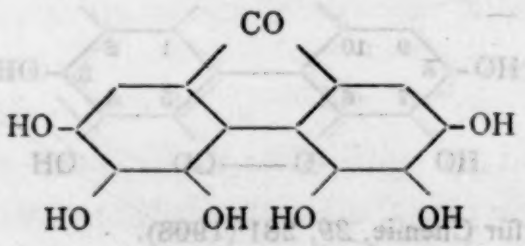
Bei den bisher untersuchten Reaktionen hatte sich nämlich das Resoflavin vollkommen analog der Ellagsäure verhalten, indem an den Vorgängen sich im wesentlichen nur die den beiden Substanzen gemeinsame Atomgruppierung



beteiligt hatte. Es ist nun sehr bemerkenswert, daß sich das Resoflavin gegenüber der Einwirkung von schmelzendem Kali ganz anders verhält als die Ellagsäure. Letztere wurde zuerst von Barth und Goldschmiedt[1] der Kalischmelze unterworfen; dabei entstand ein Hexaoxybiphenyl

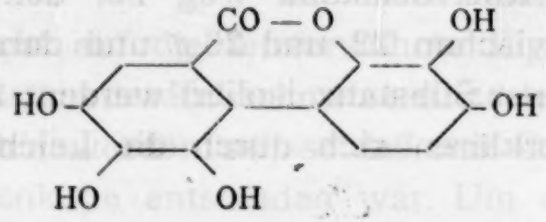


Als Zwischenprodukt konnten Barth und Goldschmiedt eine Substanz $C_{13}H_8O_7$ isolieren, die sie als Hexaoxybiphenylenketon ansahen.



[1] Berl. Ber., *12*, 1244 (1879).

Graebe[1] hat die Substanz als Pentaoxybiphenylmethylolid gedeutet und A. G. Perkin[2] konnte durch Darstellung eines Pentaacetylderivates diese Formel wahrscheinlich machen.



Barth und Goldschmiedt beschreiben ihre Kalischmelze mit folgenden Worten: »Erhitzt man Ellagsäure mit einem Überschuß an Ätzkali, so beobachtet man nach kurzer Einwirkung ein intensives Rotwerden der Masse, das allmählich in dunkles Braungelb übergeht; man zieht von Zeit zu Zeit Proben, die mit Schwefelsäure angesäuert werden, und sobald hierbei die Ausscheidung von Unlöslichem sehr gering wird, unterbricht man die Schmelze. Die Dauer der Operation beträgt kaum 10 bis 12 Minuten. Wenn man die erkaltete Schmelze in verdünnte Schwefelsäure bringt, so tritt dort, wo noch alkalische Reaktion vorwaltet, eine prachtvolle blauviolette Färbung auf, die sich sehr bald in ein intensives Blutrot verwandelt, das schließlich in Braungelb übergeht. Diese Erscheinung ist das Kriterium einer gelungenen Schmelze.«

Da die beim Ansäuern der Ellagsäureschmelze beobachteten Farbenübergänge beim Resoflavin nicht auftraten, mußten wir uns darauf beschränken, so lange zu schmelzen, bis eine herausgenommene Probe nach dem Ansäuern innerhalb 10 bis 15 Minuten keine Ausscheidung von zurückgebildetem Resoflavin mehr gab. Auf diese Weise dauerte die Operation ungefähr eine Stunde; die Temperatur stieg zum Schlusse auf 300° und darüber.

50 *g* Resoflavin wurden in der geschilderten Weise mit 500 *g* Kali verschmolzen; die erkaltete Schmelze wurde dann mit einem Gemisch von 300 cm^3 Wasser mit 300 cm^3 konzen-

---

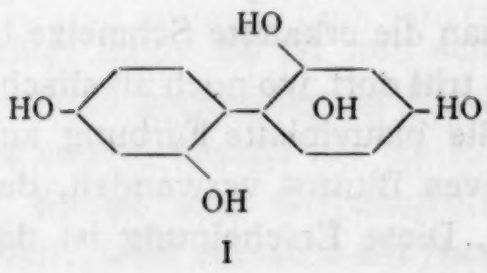
[1] Berl. Ber., *36*, 212 (1903).

[2] Proceedings Chem. Soc., *21*, 185; C. 1905, II, 323.

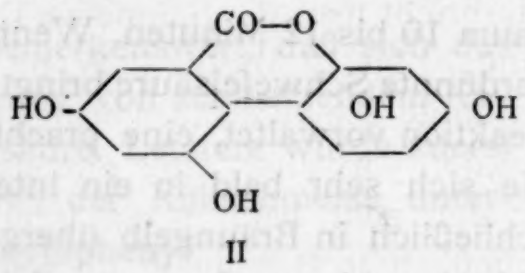
trierter Schwefelsäure angesäuert und viermal mit je 1 *l* Äther ausgeschüttelt; damit war erfahrungsgemäß die Lösung nahezu erschöpft. Der Ätherrückstand wog bei den verschiedenen Darstellungen zwischen 22 und 26 *g* und daraus konnten 13 bis 16 *g* ganz reiner Substanz isoliert werden; die Verluste bei der Reinigung erklären sich durch die Leichtlöslichkeit des Stoffes.

Der Ätherrückstand wurde mehrere Male aus Eisessig umkrystallisiert; dann wurde er in Alkohol gelöst (sehr leicht löslich), mit Tierkohle behandelt und die alkoholischen Lösungen zur Trockene verdampft. Nachdem noch einige Male aus Eisessig umkrystallisiert worden war, bildete die Substanz reinweiße kreidige Nadeln vom Schmelzpunkt 237 bis 240°.

Die Analysen zeigten, daß die Reaktion jedenfalls nicht in derselben Weise verlaufen war wie bei der Ellagsäure, sonst hätte entweder das Pentaoxybiphenyl $C_{12}H_{10}O_5$ (I) oder das Tetraoxybiphenylmethylolid $C_{13}H_8O_6$ (II) entstehen müssen. Die



I



II

Bildung des letzteren Körpers war übrigens bei der langdauernden Einwirkung von Kali wenig wahrscheinlich. Die Elementaranalyse gab für Kohlenstoff und Wasserstoff im Mittel von 54·43%, respektive 3·90%; Pentaoxybiphenyl verlangt dagegen 61·54% Kohlenstoff und 4·28% Wasserstoff und Tetraoxybiphenylmethylolid erfordert 60·00% Kohlenstoff und 3·08% Wasserstoff.

Die bei 237 bis 240° schmelzende Substanz war eine Säure; sie war sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Wasser; in Alkali löste sie sich mit schwachem Gelbstich, in konzentrierter Schwefelsäure hingegen vollkommen farblos, im Gegensatz zum Resoflavin und seinen Derivaten, die sich alle, auch die vollkommen alkylierten, in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe lösen. Mit neutraler Eisen-

chloridlösung gab sie eine schwache, sehr schnell verschwindende Violettfärbung; sie entfärbte Chamäleonlösung schon in der Kälte.

Mit Rücksicht auf die letzterwähnte Eigenschaft konnte man vermuten, daß in der Kalischmelze einer der beiden Benzolringe aufgespalten worden sei, so daß eine Oxysäure mit ungesättigter Seitenkette entstanden war. Um die Konstitution dieser Säure aufzuklären, haben wir zunächst ihre Methylderivate studiert, deren Darstellung mit Kali und Dimethylsulfat glatt vor sich ging.

10 *g* Säure wurden in alkoholischer Lösung am Wasserbade mit 22 *g* Dimethylsulfat versetzt und dann eine wässerigalkoholische Lösung von 10 *g* Kali dazugegeben; dann wurden nochmals 10 *g* Kali und hierauf wieder 22 *g* Dimethylsulfat zugesetzt, die Reaktion am Wasserbade zu Ende geführt (eine halbe Stunde), das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen und mit Äther extrahiert; der Äther enthielt ein kalilösliches Produkt *(A)*, das mit Kalilösung weggewaschen wurde; im Äther blieb der kaliunlösliche Anteil *B* zurück.

Die kalische Lösung von *A* wurde angesäuert und ausgeäthert. Es wurden Krystalle erhalten, die man durch Umkrystallisieren aus Alkohol reinigen konnte; nach oftmaligem Umkrystallisieren bildete die Substanz glitzernde farblose Nadeln, die konstant bei 185 bis 186° schmolzen, aber immer schon bei zirka 182° weich wurden.

Der nach dem Abdunsten des mit Kalilösung gewaschenen Äthers zurückbleibende Körper *B* bildete warzenförmige Krystallaggregate; er war in Alkohol sehr leicht löslich, wurde durch Umkrystallisieren aus niedrigsiedendem Petroläther mit Hilfe von Tierkohle rein erhalten und zeigte den konstanten Schmelzpunkt 42 bis 44°; der Siedepunkt lag beim Druck von 12·5 *mm* bei 157°.

Da *A* eine Säure darstellte und sich mittels Diazomethan in *B*, *B* wiederum durch Verseifen mit wässerigalkoholischer Kalilösung in *A* überführen ließ, so war es wahrscheinlich, daß in *B* der Methylester der Säure *A* vorlag; *A* wäre dann die Äthersäure, *B* der Ätherester der in der Kalischmelze erhaltenen Oxysäure. Die Analysen bestätigten diese Annahme.

Die Säure vom Schmelzpunkt 185 bis 186° lieferte, bei 100° getrocknet, folgende Werte:

I. 0·1947 *g* Substanz gaben 0·4209 *g* Kohlensäure und 0·0976 *g* Wasser.
II. 0·1798 *g* Substanz gaben, mit Bleichromat gemischt, 0·3905 *g* Kohlensäure.
III. 0·1673 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·4311 *g* Jodsilber.

Der Ester vom Schmelzpunkt 42 bis 44° gab, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, folgende Zahlen:

IV. 0·1493 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·5350 *g* Jodsilber.
V. 0·1534 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·5485 *g* Jodsilber.
VI. Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab im Anilinbade beim Druck von 12 *mm*: $M = 194{\cdot}8$.

Diese Resultate lassen keinen Zweifel daran, daß die analysierten Substanzen eine Dimethoxybenzoesäure und der Methylester derselben sind, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

In 100 Teilen:

Äthersäure.

	Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)_2COOH$	Gefunden		
		I	II	III
C	59·34	58·96	59·23	—
H	5·50	5·57	—	—
OCH_3	34·07	—	—	34·01

Ätherester.

	Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)_2COOCH_3$	Gefunden		
		IV	V	VI
OCH_3	47·45	47·30	47·20	—
M	196	—	—	194·8

Nach diesen Resultaten müßte die Stammsubstanz der analysierten Methylderivate, die in der Kalischmelze des Resoflavins erhaltene Säure, eine Dioxybenzoesäure darstellen; damit stimmen in der Tat die oben nur kurz mitgeteilten Ergebnisse der Elementaranalysen dieser Substanz überein.

I. 0·2205 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·4389 *g* Kohlensäure und 0·0761 *g* Wasser.
II. 0·2051 *g* derselben Substanz gaben 0·4105 *g* Kohlensäure und 0·0734 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

Oxysäure.

	Berechnet für $C_6H_3(OH)_2COOH$	Gefunden	
		I	II
C	54·54	54·28	54·59
H	3·90	3·83	3·98

Dem Schmelzpunkt nach konnte die erhaltene Säure nur mit der 1-3-5-Dioxybenzoesäure identisch sein; für diese ist von Böttinger[1] der Schmelzpunkt 232 bis 233° angegeben. Uns stand zur Identifizierung ein Präparat unserer Sammlung (vermutlich von Barth[2] dargestellt) zur Verfügung, das nach dem Trocknen bei 100° den Schmelzpunkt 233 bis 236° zeigte. Durch direkten Vergleich konnte konstatiert werden, daß alle Eigenschaften beider Präparate vollkommen übereinstimmten: beide gaben mit neutraler Eisenchloridlösung eine sehr schnell verschwindende Violettfärbung, beide lieferten mit konzentrierter Schwefelsäure die für 1-3-5-Dioxybenzoesäure charakteristische Anthrachrysonreaktion, beide entfärbten Kaliumpermanganatlösung bereits in der Kälte. Daß wir die Säure nicht mit den beschriebenen $1^1/_2$ Molekülen Krystallwasser erhalten haben, sondern wasserfreie Substanz bekamen, ist, da oftmals aus Eisessig umkrystallisiert worden war, nicht verwunderlich. Eine Differenz liegt also nur beim Schmelzpunkt vor, den wir, wie oben angegeben, bei 237 bis 240° gefunden haben.

Für die 1-3-5-Dimethoxybenzoesäure haben Tiemann und Streng[3] den Schmelzpunkt 175 bis 176° angegeben, während wir, wie oben angegeben, 185 bis 186° beobachtet haben.

Ist die Differenz der Schmelzpunkte bei dieser Äthersäure und bei der Dioxybenzoesäure selbst durch die verschiedene Reinheit der Substanzen erklärlich, so versagt diese Erklärung bei dem Methylester der Dimethoxybenzoesäure; für diesen

---

[1] Berl. Ber., *8*, 374 (1875).

[2] Ann. f. Chem. Pharm., *159*, 232.

[3] Berl. Ber., *14*, 2003 (1881).

teilt Heinrich Meyer[1] den Schmelzpunkt 81° mit, während wir bei mehreren Darstellungen den Schmelzpunkt jedesmal konstant bei 42 bis 44° beobachteten.

Wir überzeugten uns, daß die Dioxybenzoesäure von Barth denselben Ätherester liefert wie die Säure aus Resoflavin; der Schmelzpunkt des Dimethyoxybenzoesäuremethylesters aus Barth's Säure lag bei 42 bis 43° und ein Mischschmelzpunkt dieser Substanz mit dem entsprechenden Präparat aus der in der Kalischmelze erhaltenen Säure bei 42 bis 44°. Damit ist die Identität beider Substanzen bewiesen.

Fast gleichzeitig mit diesen Versuchen kam noch ein anderer Zwischenfall, der uns zwang, den Vergleich der 1-3-5-Dioxybenzoesäure verschiedener Provenienz noch weiter auszudehnen. Bei einem Versuch zur Herstellung des 1-3-5-Dioxybenzoesäuremethylesters, der für andere Zwecke benötigt wurde, zeigte es sich, daß der aus der Säure unserer Sammlung gewonnene Ester bei 163 bis 165° schmilzt, während Hans Meyer[2] für denselben den Schmelzpunkt 60° angibt. Wie aus folgenden Versuchen zu ersehen ist, zeigte unser Präparat vollkommene Übereinstimmung mit dem Ester, welcher aus einer 1-3-5-Dioxybenzoesäure der Farbwerke in Höchst dargestellt wurde.

Es wurden 10 *g* bei 100° getrockneter Dioxybenzoesäure von Barth mit 100 *cm*³ ein- oder dreiprozentiger methylalkoholischer Salzsäure eine Stunde am Wasserbade gekocht, nach dem Erkalten mit Äther versetzt, der Äther mit Bicarbonatlösung gewaschen und dann abdestilliert; es resultierten 9 *g* einer Substanz, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol (sehr schwer löslich) oder Lösen in warmem Alkohol und Ausfällen mit Wasser glänzende Blättchen bildete, welche bei 163 bis 165° schmolzen; dieser Schmelzpunkt ließ sich durch weiteres Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol nicht mehr erhöhen. Von dieser Substanz wurde nach dem Trocknen bei 100° eine Methoxylbestimmung gemacht, die folgende Werte lieferte:

---

[1] Monatshefte für Chemie, *8*, 429 (1887).

[2] Monatshefte für Chemie, *22*, 431 (1901).

0·2041 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·2850 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OH)_2COOCH_3$
OCH_3.....	18·43	18·46

1-3-5-Dioxybenzoesäure aus Höchst gab, in derselben Weise mit dreiprozentiger methylalkoholischer Salzsäure behandelt, eine Substanz vom Schmelzpunkt 162 bis 165°; ein Mischschmelzpunkt mit dem oben analysierten Produkt lag bei 162 bis 165°; an der Identität beider Produkte ist also nicht zu zweifeln.

Der 1-3-5-Dioxybenzoesäuremethylester wurde von Hans Meyer[1] mittels Thionylchlorid dargestellt und der Schmelzpunkt, wie oben bemerkt, bei 60° gefunden. Wir haben den Ester auch mit Thionylchlorid, nach der Beschreibung Meyer's dargestellt und erhielten ein Produkt, das roh um 160° schmolz. Die Reaktion mit Thionylchlorid bietet übrigens in diesem Falle gegen die gewöhnliche Methode keinerlei Vorteile. Da Meyer den Schmelzpunkt 60° an einem aus Chloroform umkrystallisierten Präparat beobachtet hat, konnte man an die Möglichkeit denken, daß sich der Ester aus Chloroformlösungen in einer Form vom Schmelzpunkt 60° ausscheidet. Indessen ließ sich beim Umkrystallisieren der oben analysierten Substanz vom Schmelzpunkt 163 bis 165° aus Chloroform keine Änderung des Schmelzpunktes konstatieren.

Es sind also die Angaben der genannten Autoren bezüglich der Schmelzpunkte der 1-3-5-Dioxybenzoesäure und ihrer Methyloderivate in der beschriebenen Richtung zu korrigieren.

Nach der oben mitgeteilten Ausbeute, in der die 1-3-5-Dioxybenzoesäure aus dem Resoflavin erhalten wurde, war es wohl sehr wenig wahrscheinlich, daß die Säure vielleicht in dem verschmolzenen Resoflavin als Verunreinigung vorhanden war. Trotzdem haben wir mit Rücksicht darauf, daß das Resoflavin eben aus 1-3-5-Dioxybenzoesäure hergestellt wird und ausnahmsweise ein sehr schlechtes Präparat hätte vorliegen können,

---

[1] L. c.

teilt Heinrich Meyer[1] den Schmelzpunkt 81° mit, während wir bei mehreren Darstellungen den Schmelzpunkt jedesmal konstant bei 42 bis 44° beobachteten.

Wir überzeugten uns, daß die Dioxybenzoesäure von Barth denselben Ätherester liefert wie die Säure aus Resoflavin; der Schmelzpunkt des Dimethyoxybenzoesäuremethylesters aus Barth's Säure lag bei 42 bis 43° und ein Mischschmelzpunkt dieser Substanz mit dem entsprechenden Präparat aus der in der Kalischmelze erhaltenen Säure bei 42 bis 44°. Damit ist die Identität beider Substanzen bewiesen.

Fast gleichzeitig mit diesen Versuchen kam noch ein anderer Zwischenfall, der uns zwang, den Vergleich der 1-3-5-Dioxybenzoesäure verschiedener Provenienz noch weiter auszudehnen. Bei einem Versuch zur Herstellung des 1-3-5-Dioxybenzoesäuremethylesters, der für andere Zwecke benötigt wurde, zeigte es sich, daß der aus der Säure unserer Sammlung gewonnene Ester bei 163 bis 165° schmilzt, während Hans Meyer[2] für denselben den Schmelzpunkt 60° angibt. Wie aus folgenden Versuchen zu ersehen ist, zeigte unser Präparat vollkommene Übereinstimmung mit dem Ester, welcher aus einer 1-3-5-Dioxybenzoesäure der Farbwerke in Höchst dargestellt wurde.

Es wurden 10 *g* bei 100° getrockneter Dioxybenzoesäure von Barth mit 100 *cm*³ ein- oder dreiprozentiger methylalkoholischer Salzsäure eine Stunde am Wasserbade gekocht, nach dem Erkalten mit Äther versetzt, der Äther mit Bicarbonatlösung gewaschen und dann abdestilliert; es resultierten 9 *g* einer Substanz, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol (sehr schwer löslich) oder Lösen in warmem Alkohol und Ausfällen mit Wasser glänzende Blättchen bildete, welche bei 163 bis 165° schmolzen; dieser Schmelzpunkt ließ sich durch weiteres Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol nicht mehr erhöhen. Von dieser Substanz wurde nach dem Trocknen bei 100° eine Methoxylbestimmung gemacht, die folgende Werte lieferte:

---

[1] Monatshefte für Chemie, *8*, 429 (1887).

[2] Monatshefte für Chemie, *22*, 431 (1901).

0·2041 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·2850 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OH)_2COOCH_3$
OCH_3.....	18·43	18·46

1-3-5-Dioxybenzoesäure aus Höchst gab, in derselben Weise mit dreiprozentiger methylalkoholischer Salzsäure behandelt, eine Substanz vom Schmelzpunkt 162 bis 165°; ein Mischschmelzpunkt mit dem oben analysierten Produkt lag bei 162 bis 165°; an der Identität beider Produkte ist also nicht zu zweifeln.

Der 1-3-5-Dioxybenzoesäuremethylester wurde von Hans Meyer[1] mittels Thionylchlorid dargestellt und der Schmelzpunkt, wie oben bemerkt, bei 60° gefunden. Wir haben den Ester auch mit Thionylchlorid, nach der Beschreibung Meyer's dargestellt und erhielten ein Produkt, das roh um 160° schmolz. Die Reaktion mit Thionylchlorid bietet übrigens in diesem Falle gegen die gewöhnliche Methode keinerlei Vorteile. Da Meyer den Schmelzpunkt 60° an einem aus Chloroform umkrystallisierten Präparat beobachtet hat, konnte man an die Möglichkeit denken, daß sich der Ester aus Chloroformlösungen in einer Form vom Schmelzpunkt 60° ausscheidet. Indessen ließ sich beim Umkrystallisieren der oben analysierten Substanz vom Schmelzpunkt 163 bis 165° aus Chloroform keine Änderung des Schmelzpunktes konstatieren.

Es sind also die Angaben der genannten Autoren bezüglich der Schmelzpunkte der 1-3-5-Dioxybenzoesäure und ihrer Methyloderivate in der beschriebenen Richtung zu korrigieren.

Nach der oben mitgeteilten Ausbeute, in der die 1-3-5-Dioxybenzoesäure aus dem Resoflavin erhalten wurde, war es wohl sehr wenig wahrscheinlich, daß die Säure vielleicht in dem verschmolzenen Resoflavin als Verunreinigung vorhanden war. Trotzdem haben wir mit Rücksicht darauf, daß das Resoflavin eben aus 1-3-5-Dioxybenzoesäure hergestellt wird und ausnahmsweise ein sehr schlechtes Präparat hätte vorliegen können,

---

[1] L. c.

versucht, auch diese Möglichkeit auszuschließen. 100 *g* des zu den früheren Schmelzen verwendeten Resoflavins wurden, um es von eventuell darin enthaltener 1-3-5-Dioxybenzoesäure zu befreien, mit Äther extrahiert; der Rückstand aus dem ätherischen Extrakt bestand aus sehr geringen Mengen eines schmierigen Produktes, in dem keine Dioxybenzoesäure nachgewiesen werden konnte; das so behandelte Resoflavin wurde in die Acetylverbindung übergeführt und diese umkrystallisiert, bis sie den Schmelzpunkt 272 bis 276° zeigte (Acetylresoflavin nach Herzig und Tscherne:[1] 275 bis 279°), dann mit Schwefelsäure verseift. 50 *g* des so gewonnenen vollkommen reinen Resoflavins wurden in der oben beschriebenen Art mit Kali verschmolzen. Der Ätherextrakt der angesäuerten Schmelze wog 27 *g*; daraus wurden 21 *g* Dioxybenzoesäure vom Schmelzpunkt 226 bis 230° gewonnen (der Schmelzpunkt der reinen Substanz ist 237 bis 240°). Theoretisch können 50 *g* Resoflavin 27 *g* Dioxybenzoesäure liefern.

Wir konnten weiterhin nachweisen, daß in der Kalischmelze kein Phenol in irgendwie nennenswerter Menge entsteht. Um dies zu konstatieren, haben wir den gesamten aus saurer Lösung gewonnenen Ätherextrakt einer Schmelze in Kali gelöst und durch Einleiten von Kohlensäure abgesättigt; diese Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt, wobei aber nur sehr geringe Mengen eines öligen Produktes in den Äther gingen. Es ist also sichergestellt, daß die Reaktion auch nicht zu einem einigermaßen erheblichen Teile in demselben Sinne verläuft wie bei der Ellagsäure, da das in diesem Falle entstandene Pentaoxybiphenyl aus dem Bikarbonat in den Äther gegangen wäre.

Wir haben auch versucht, durch kurze Dauer der Schmelze zu einem Ergebnis zu kommen, welches den Resultaten von Barth und Goldschmiedt[2] analog wäre. Die Schmelze wurde nach 15 Minuten abgebrochen (die genannten Forscher schmolzen 10 bis 12 Minuten) und dabei eine Substanz erhalten, die bei 235 bis 240° schmolz und die Anthrachrysonreaktion gab, also

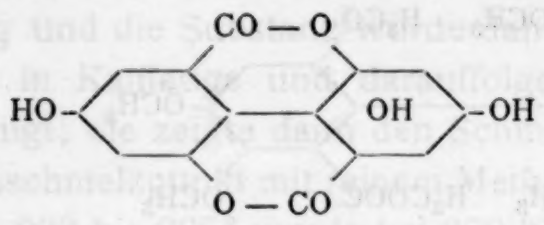
[1] Ann. f. Chem. Pharm., *351*, 25; Lieben-Festschrift, pag. 150.

[2] Berl. Ber., *12*, 1244 (1879).

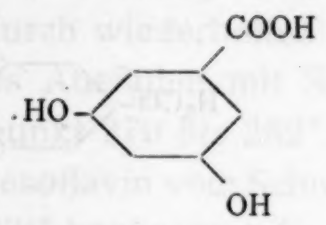
wiederum 1-3-5-Dioxybenzoesäure war. Die Ausbeute war, da ein Teil des Resoflavins noch nicht angegriffen war, naturgemäß viel schlechter.

Es ist also vollkommen sichergestellt, daß sich in der Kalischmelze aus je einer Molekel Resoflavin (I) eine Molekel

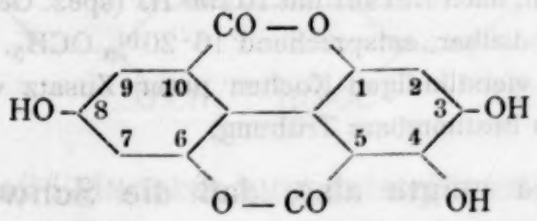
I



II



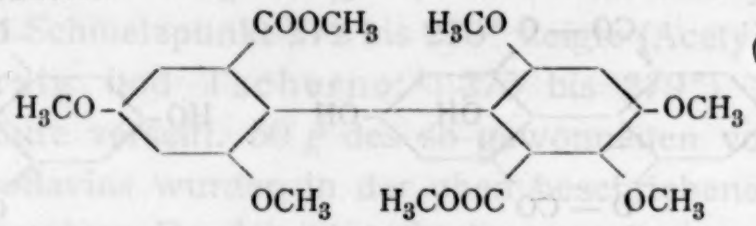
1-3-5-Dioxybenzoesäure (II) bildet, während aus Ellagsäure bei der gleichen Operation ein Hexaoxybiphenyl entsteht. Erwägt man nun, daß in der Ellagsäure die beiden Pyrogallolringe gegenüber der Einwirkung von schmelzendem Kali ziemlich beständig sind, so kommt man zu dem Schlusse, daß das Resoflavin in der Schmelze ein Pentaoxybiphenyl geben müßte, wenn es einen Pyrogallol- und einen Resorcinring enthielte; denn der Resorcinrest ist in der Schmelze noch viel widerstandsfähiger als der Pyrogallolrest. Da aber das Resoflavin unter dem Einfluß von geschmolzenem Kali einen Trioxybenzolrest sehr leicht abspaltet, leichter noch als die Carboxylgruppe des Resorcinkomplexes, so darf man es als wahrscheinlich betrachten, daß der Trioxyring des Resoflavins kein Pyrogallol-, sondern ein Oxyhydrochinonrest ist. Dann ist das Resoflavin ein 3-4-8-Tri-



oxybiphenylbimethylolid. Hierdurch ist auch die vollkommene Analogie mit der Flavellagsäure hergestellt.

II. Behandlung der Ätherester des Resoflavins und der Ellagsäure mit Schwefelsäure.

In einem frühen Stadium der Untersuchung des Resoflavins, als die Verseifung des Resoflavinätherersters zur Pentamethoxybiphenyldicarbonsäure[1] noch nicht bekannt war, wurde die Beobachtung gemacht, daß bei der Behandlung des Resoflavinätheresters



mit einem Gemisch von gleichen Volumteilen von Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure eine bis 300° nicht schmelzende Substanz entstand. Wir haben dann diese Beobachtung weiter verfolgt, da eine durch die konzentrierte Schwefelsäure bewirkte tiefere Veränderung des Resoflavinmoleküls vorzuliegen schien.

5 *g* Resoflavinätherester vom Schmelzpunkt 132° wurden in 40 *cm*³ Alkohol gelöst, dann 40 *cm*³ konzentrierter Schwefelsäure hinzugefügt; dann wurde die Lösung 8 bis 10 Stunden am Wasserbad erhitzt, wobei sich eine fast weiße Substanz ausschied. Nach dem Erkalten wurde mit Alkohol verdünnt und die ausgeschiedene Substanz abgesaugt; die Schwefelsäure wurde mit Alkohol, dann mit Wasser weggewaschen, die Substanz aus Xylol (Siedepunkt 137 bis 140°) umkrystallisiert. Eine Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung gab folgendes Resultat:

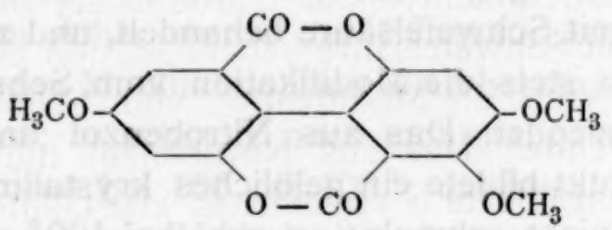
0·1655 *g* gaben, nach Zeisel mit 10 *cm*³ HJ (spez. Gew. 1·7) 2½ Stunden gekocht, 0·2031 *g* Jodsilber, entsprechend 16·20% OCH_3.

Bei weiterem vierstündigen Kochen unter Zusatz von 2 *cm*³ HJ (1·96) resultierte eine kaum bestimmbare Trübung.

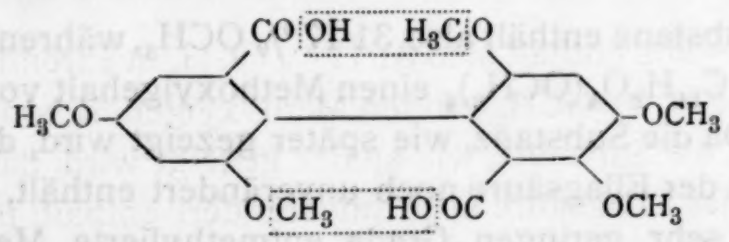
Die Analyse zeigte also, daß die Schwefelsäure neben einer eventuellen tiefer eingreifenden Veränderung des Moleküls vor allem verseifend gewirkt hatte (Ätherester enthält 51·69%

[1] Monatshefte für Chemie, *29*, 281 (1908).

OCH_3, Äthersäure 39·54%, Methylresoflavin 28·36% OCH_3). Da es an einem bequemen Kriterium der Reinheit der Substanz fehlte, man andrerseits aber hoffen konnte, die Substanz durch das Studium ihrer Methylderivate aufklären zu können, wurde das aus Xylol umkrystallisierte Produkt mit Diazomethan behandelt. Es resultierte ein Körper, der nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig den Schmelzpunkt 275 bis 278° zeigte. Hiedurch entstand die Vermutung, daß hier Methylresoflavin vorlag und die Substanz wurde daher durch wiederholtes Auflösen in Kalilauge und darauffolgendes Ausfällen mit Säure gereinigt; sie zeigte dann den Schmelzpunkt 279 bis 282°; ein Mischschmelzpunkt mit reinem Methyloresoflavin vom Schmelzpunkt 283 bis 285° wurde bei 279 bis 282° beobachtet. Es war also bei der Behandlung des Resoflavinätheresters mit Schwefelsäure und dann mit Diazomethan tatsächlich Methyloresoflavin entstanden.



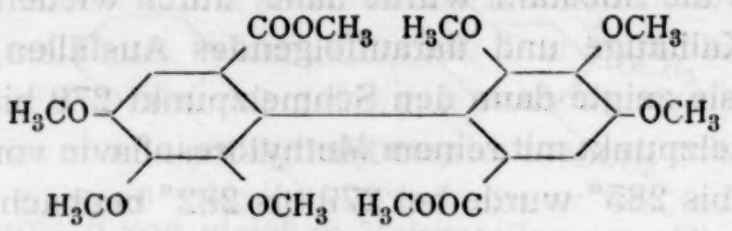
Um sich die Bildung dieser Substanz durch die Einwirkung der Schwefelsäure zu erklären, muß man folgende Annahmen machen: zuerst werden die zwei Carboxymethylgruppen des Ätheresters, die selbstverständlich am wenigsten beständig sind, verseift; dann wird aus je einer Carboxyl- und einer zur Biphenylbindung *o*-ständigen Methoxylgruppe Methylalkohol



abgespalten, so daß Laktonbindung entsteht; ist dies geschehen, so tritt weitere Verseifung der restlichen drei Methoxylgruppen ein. Der Prozeß verläuft also vom Ätherester ausgehend, in folgenden Phasen: Äthersäure, Methyloresoflavin, weitere Verseifung. Ein solches Verseifungsprodukt des Methyloresoflavins

ist die oben erwähnte analysierte Substanz. Ob die Entmethylierung sich vollständig zu Ende, also bis zur Bildung des Resoflavins führen ließe, wurde nicht untersucht; es ist dies wohl so gut wie sicher.

Daß sich das Methyloderivat als Zwischenprodukt bildet, wird noch unmittelbarer ersichtlich, wenn man die Resultate betrachtet, die das Studium der Reaktion bei dem von Herzig und Polak[1] beschriebenen Ätherester der Ellagsäure ergeben hat.



Dieser Ätherester, ein 1-2-3-6-7-8-Hexamethoxybiphenyl-5-10-dicarbonsäuredimethylester, wurde in der oben beschriebenen Weise mit Schwefelsäure behandelt, und zwar wurde zu den Versuchen stets die Modifikation vom Schmelzpunkt 109 bis 111° verwendet. Das aus Nitrobenzol umkrystallisierte Reaktionsprodukt bildete ein gelbliches krystallinisches Pulver, das bis 300° nicht schmolz; es gab, bei 100° getrocknet, bei der Analyse folgende Werte:

0·1731 *g* Substanz gaben, nach Zeisel mit 10 *cm*³ HJ (spez. Gew. 1·7) und 2 *cm*³ Essigsäureanhydrid 3 Stunden gekocht, dann mit weiteren 3 *cm*³ HJ (1·96) 7 Stunden gekocht, dann mit weiteren 1 *cm*³ HJ (1·96) 7 Stunden gekocht, zusammen 0·4087 *g* Jodsilber, entsprechend 31·17% OCH_3.

Nach weiterem siebenstündigen Kochen unter Zusatz von 1 *cm*³ HJ (1·96) schied sich auch beim Verdünnen der Nitratlösung nichts mehr aus.

Die Substanz enthält also 31·17% OCH_3, während Methylo-ellagsäure $C_{14}H_2O_4(OCH_3)_4$ einen Methoxylgehalt von 34·64% aufweist. Da die Substanz, wie später gezeigt wird, das Kohlenstoffskelett der Ellagsäure noch unverändert enthält, ist sie eine zu einem sehr geringen Grade entmethylierte Methyloellagsäure. Die Bildung von Methyloellagsäure als Zwischenprodukt bei der Behandlung des Ätheresters mit Schwefelsäure ist also so gut wie erwiesen.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *29*, 263 (1908).

Es erübrigt noch darzulegen, wie der Zusammenhang der eben beschriebenen Substanz mit der Ellagsäure festgestellt wurde. Die Eigenschaften der Methyloellagsäure sind zur Identifizierung nicht besonders geeignet, so daß das durch Einwirkung der Schwefelsäure entstandene Produkt in den Ellagsäureester zurückverwandelt werden mußte, wollte man seinen Zusammenhang mit der Ellagsäure konstatieren.

Die analysierte Substanz wurde mit Diazomethan behandelt, mit dem sie, wie ja zu erwarten war, nur schwach reagierte; die nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Substanz wurde nicht weiter untersucht, sondern mit Kali und Dimethylsulfat in den Ätherester umgewandelt.

2 *g* der durch Einwirkung von Diazomethan erhaltenen Substanz wurden in alkoholischer Suspension dreimal mit je 2 *g* Kali (in Wasser und Alkohol gelöst) und 4·5 *g* Dimethylsulfat versetzt; dann wurde in Wasser gegossen und ausgeäthert. Aus dem Äther wurde der Ellagsäureätherester in der hochschmelzenden Modifikation mit allen beschriebenen Eigenschaften erhalten; er schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 106 bis 108°; ein Mischschmelzpunkt mit dem Ätherester aus Methyloellagsäure vom Schmelzpunkt 107 bis 109° wurde bei 106 bis 109° beobachtet.

Zur Kenntnis des Phloroglucids

von

J. Herzig und **Rich. Kohn.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juni 1908.)

Das Phloroglucid entsteht bekanntlich sehr leicht durch Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf zwei Moleküle Phloroglucin unter Abspaltung eines Mol Wassers und es lag mit Rücksicht auf die Art dieser Reaktion sehr nahe, im Phloroglucid ein Anhydrid des Phloroglucins zu sehen. Höchst bemerkenswert und auffällig war es daher, daß Herzig[1] beim Studium des Acetylphloroglucids zu Resultaten gelangt ist, wonach die Annahme einer Sauerstoffbindung zwischen den beiden Phloroglucinmolekülen ausgeschlossen und lediglich Kohlenstoffbindung möglich erschien. Allerdings war diese Schlußfolgerung nur durch eine Acetylbestimmung gestützt, die zwar fünf Hydroxylgruppen im Phloroglucid angezeigt, aber dieses Resultat nur unter ganz bestimmten Verhältnissen und eingeschränkten Bedingungen ergeben hat.

Schon darum schien ein erneuertes Studium des Phoroglucids geboten.

Vor allem war ein direkter, stringenter Nachweis der fünf Hydroxylgruppen zu liefern. Dieser Beweis ist, wie aus dem experimentellen Teile zu ersehen sein wird, als vollkommen gelungen zu betrachten.

Letztere Tatsache durfte aber keineswegs auch als Beweis für die einfache Form eines Pentaoxybiphenyls angesehen werden. Vielmehr waren auch andere Konfigurationen möglich,

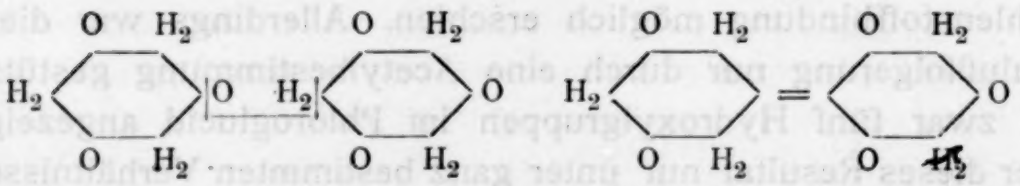
[1] Monatshefte für Chemie, *19*, 376 (1898).

die zwar fürs erste keine fünf Hydroxylgruppen aufweisen, aber durch Atomwanderung Gebilde ergeben, welche den geforderten Bedingungen entsprechen.

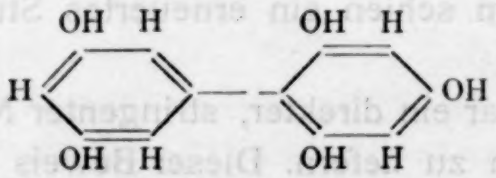
Trotz der mannigfachen Anzeichen, die auf eine komplizierte Konstitution hinzudeuten schienen, war es bei den diesbezüglichen Untersuchungen doch nicht möglich, auch nur den geringsten Anhaltspunkt für die Richtigkeit einer solchen zu gewinnen, so daß das Phloroglucid mit großer Wahrscheinlichkeit als Pentaoxybiphenylderivat angesehen werden kann.

Mit der Annahme einer solchen Konstitution ist jedoch über den Verlauf der Reaktion beim Entstehen des Phloroglucids nichts ausgesagt. Bedenkt man nun einerseits, daß die Bildung eines Biphenylderivates unter Einwirkung konzentrierter Salzsäure fast ohne Analogie dasteht, und berücksichtigt man andrerseits die exzeptionelle tautomere Reaktionsfähigkeit des Phloroglucins, so liegt die Annahme sehr nahe, daß das Phloroglucin in der Ketoform (I) unter Abspaltung eines Carbonylsauerstoffs mit zwei Methylenwasserstoffen reagiert, das so entstehende Kondensationsprodukt (II) sich aber durch Wasserstoffwanderung und Umlagerung zu einem gewöhnlichen Biphenylderivat umgestaltet (III).

I. II.



III.



Die charakteristischen Eigenschaften und Reaktionen des Phloroglucins scheinen überhaupt nur in abgeschwächter Form beim Phloroglucid aufzutreten. So liefert letzteres mit Alkohol und Salzsäure nur einen Monoäther, während beim Phloroglucin unter gleichen Verhältnissen Diäther neben Spuren von Triäther entstehen.

Bedingungen, unter denen das Phloroglucin beim Bromieren als Triketohexamethylen reagiert, lassen das normale Pentabromphloroglucid entstehen. Endlich ergaben Versuche zur Oximierung des Phloroglucids bisher ein negatives Resultat.

Daß aber auch das Phloroglucid befähigt ist, tautomer zu reagieren, erhellt aus der quantitativen Abspaltbarkeit des Broms im Pentabromphloroglucid, während sich die bromierten Äther des Phloroglucids als vollkommen resistent erweisen. Weiterhin haben wir zwar bei der Alkylierung mit Kali und Jodmethyl die homologen Verbindungen nicht rein erhalten, aber die Tatsache, daß auch der echte Äther nicht konstatiert werden konnte, deutet jedenfalls auf eine tautomere Reaktionsfähigkeit hin. Die, wie uns schien, begründete Erwartung, daß die Zersetzungsprodukte bei der Bromabspaltung im Pentabromphloroglucid stabiler und einer eingehenden Bearbeitung leichter zugänglich sein würden als die entsprechenden Abkömmlinge des Phloroglucins selbst, ging nicht in Erfüllung.

Wir haben weiterhin gehofft, in den Monoalkyläthern des Phloroglucids Körper in die Hand zu bekommen, die ein ausführliches Studium der gelben Kondensationsprodukte mit Essigsäure ermöglichen werden. Daß auch hier die Kondensation eintritt, ist sicher und bestimmt nachgewiesen, aber die Schwierigkeiten bei der Reindarstellung der Kondensationsprodukte konnten wir bis jetzt noch nicht überwinden.

Schließlich erfüllen wir eine angenehme Pflicht, Herrn Geheimrat Hans Horst Meyer unseren besten Dank auszudrücken, der durch Versuche zu konstatieren die Güte hatte, daß Phloroglucid beim Tiere keinen Diabetes mellitus hervorruft und auch sonst, selbst bei Eingabe einiger Dezigramme, keinerlei pharmakodynamische Wirkung auf den tierischen Organismus besitzt.

Pentamethylophloroglucid.

6 *g* Phloroglucid wurden nach und nach mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan, das aus 40 cm^3 Nitrosomethylurethan gewonnen war, übergossen, nach 24 stündigem Stehen der Äther mit dem überschüssigen Diazomethan abdestilliert, das gewonnene Produkt mit Alkohol aufgenommen

und öfters daraus umkrystallisiert. Der weiße, schön krystallisierte Körper zeigt nun den konstanten Schmelzpunkt 117 bis 120°.

Desgleichen gaben 2 *g* Phloroglucid, mit 6 *g* Dimethylsulfat (entsprechend 6 Molekülen auf 1 Molekül Phloroglucid) und 25 cm^3 zehnprozentiger Kalilauge (1 Mol KOH auf 1 Mol Dimethylsulfat) behandelt, nach der Extraktion mit Äther einen Körper, der nach öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 117 bis 120° erreicht und sich auch durch den Mischschmelzpunkt 117 bis 120° mit dem Körper identisch erweist, der durch die Methylierung des Phloroglucids mit Diazomethan erhalten wurde.

Im folgenden seien die gefundenen analytischen Daten dieses Körpers wiedergegeben.

I. 0·1739 *g* Substanz bei 100° getrocknet, gaben 0·4277 *g* Kohlensäure und 0·0987 *g* Wasser.

II. 0·1671 *g* Substanz bei 100° getrocknet, gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·6373 *g* Jodsilber.

III. 0·1193 *g* Substanz bei 100° getrocknet, gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·4580 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{12}H_5(OCH_3)_5$
	I.	II.	III.	
C	67·08	—	—	67·11
H	6·31	—	—	6·58
OCH_3	—	50·34	50·68	50·99

Auch beim Studium des zu beschreibenden Monomethyläthers konnten die fünf Hydroxylgruppen im Phloroglucid nachgewiesen werden.

Monomethylophloroglucid.

In die methylalkoholische Suspension des Phloroglucids — 20 *g* in 400 cm^3 Methylalkohol — wird Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, worauf aufgekocht wird. Nach dem neuerlichen Sättigen mit Chlorwasserstoff und darauffolgendem Aufkochen wird die Hauptmenge des Methylalkohols im Vakuum abdestilliert, der Rest mit Wasser verdünnt und mit

Äther geschüttelt. Aus der ätherischen Extraktion scheidet sich ein Körper aus, der, aus Wasser öfter umkrystallisiert, den konstant bleibenden Schmelzpunkt 222 bis 225° erreicht und folgende analytische Daten liefert:

I. 0·1648 *g* Substanz bei 100° getrocknet, gaben 0·3781 *g* Kohlensäure und 0·0733 *g* Wasser.

II. 0·1375 *g* Substanz bei 100° getrocknet, gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·1271 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_9O_4(OCH_3)$
	I.	II.	
C	62·57	—	62·90
H	4·94	—	4·84
OCH_3	—	12·20	12·50

Monoäthylophloroglucid.

Ganz analog verläuft auch die Reaktion mit Äthylalkohol und Salzsäure. Das so dargestellte Monoäthylophloroglucid zeigt beim Umkrystallisieren aus Wasser den konstant bleibenden Schmelzpunkt 165 bis 168°. Bei dieser Temperatur ist die Substanz zwar ganz geschmolzen, aber dickflüssig.

Die Äthoxylbestimmung lieferte folgendes Resultat:

I. 0·1947 *g* Substanz bei 100° getrocknet, gaben nach Zeisel 0·1730 *g* Jodsilber.

II. 0·2081 *g* Substanz bei 100° getrocknet, gaben 0·1790 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_9O_4(OC_2H_5)$
	I.	II.	
OC_2H_5	17·06	16·52	17·18

Mit Diazomethan liefert das Monomethylophloroglucid glatt den oben beschriebenen Pentamethyläther, der durch den Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifiziert wurde.

Monomethylotetraacetylphloroglucid.

Für die Darstellung dieses Produktes sind 2 *g* Monomethylophloroglucid mit 20 *cm*³ Essigsäureanhydrid und 2 *g* Natriumacetat eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht worden. In Wasser geschüttet, scheidet sich zuerst ein Öl aus, das durch fleißiges Rühren in der Flüssigkeit und mehrmaliges Erneuern des Wassers nach 3 Tagen fest wird. Nun wird aus Alkohol umkrystallisiert, aber auch jetzt kommt es vor, daß sich die Substanz zuerst ölig ausscheidet und erst nach und nach erstarrt. Diese Unannehmlichkeit kann durch Umkrystallisieren aus einer weniger konzentrierten alkoholischen Lösung vermieden werden. Das Acetylprodukt scheidet sich dann direkt krystallinisch aus, ist farblos und zeigt den Schmelzpunkt 102 bis 105°. Die Ausbeute ist fast theoretisch. Die im Vakuumexsikkator getrocknete Substanz lieferte folgende, auf ein Tetraacetylderivat hinweisende analytische Daten:

I. 0·1790 *g* Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·0983 *g* Jodsilber.

II. 0·1906 *g* Substanz brauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 18·5 *cm*³ $^1/_{10}$normaler Kalilauge, d. i. 0·1036 *g*, entsprechend 0·0796 *g* C_2H_3O. Es wurde 2 Stunden bei 100° Außentemperatur verseift. Konzentration: 1 Teil Schwefelsäure, 4 Teile Wasser.

III. 0·2019 *g* Substanz brauchten 19·6 *cm*³ $^1/_{10}$normaler Kalilauge, d. i. 0·1098 *g*, entsprechend 0·0843 *g* C_2H_3O. Verseift wurde 2 Stunden bei 100° Außentemperatur. Konzentration: 1 Teil Schwefelsäure, 5 Teile Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{12}H_5OCH_3(OC_2H_3O)_4$
	I.	II.	III.	
OCH_3	7·25	—	—	7·45
C_2H_3O	—	41·76	41·75	41·35

Pentabromphloroglucid.

In die Suspension, respektive Lösung des Phloroglucids in Eisessig oder Dichloräthylen wird nach und nach eine auf 10 Atome berechnete Menge Brom langsam zufließen gelassen.

Auf 2 *g* Phloroglucid kommen zirka 10 *cm*³ Eisessig oder 20 *cm*³ Dichloräthylen und zirka 7 *g* Brom. Es entwickelt sich gleich beim Beginn Bromwasserstoff. Die anfangs bestehende Suspension wird mit der vorschreitenden Bromierung zur Lösung. Man läßt durch 4 Stunden stehen, um das Brom ausreagieren zu lassen, dann wird der Eisessig im Vakuumexsikkator größtenteils zum Verdunsten gebracht und die daraufhin sich ausscheidende Substanz abgesaugt. Der gelb aussehende Körper ist in Dichloräthylen, Benzol und Alkohol nur sehr schwer, in Essigäther oder Chloroform leichter löslich. Nach öfterem Umkrystallisieren aus Essigäther erhält man schöne, farblose, glashelle Krystalle vom Schmelzpunkt 242 bis 245°. Analysiert, liefert das bei 100° getrocknete Produkt folgende Daten:

I. 0·2083 *g* Substanz gaben 0·1743 *g* Kohlensäure und 0·0164 *g* Wasser.
II. 0·3079 *g* Substanz gaben bei einer Brombestimmung mit Kalk 0·4606 *g* Bromsilber, entsprechend 0·1960 *g* Brom.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}Br_5(OH)_5$
	I.	II.	
C	22·81	—	22·89
H	0·87	—	0·79
Br	—	63·66	63·59

Daß in dem Pentabromphloroglucid noch fünf freie Hydroxylgruppen vorhanden sind, zeigt die Darstellung des Pentamethylo- und Pentaacetylderivates desselben.

Pentabrompentamethylophloroglucid.

2 *g* Pentabromphloroglucid, mit zirka 1 *g* Diazomethan behandelt, geben ein in sehr guter Ausbeute zu gewinnendes, in Alkohol sehr schwer lösliches Derivat, das den Schmelzpunkt 200 bis 202° besitzt und durch die folgende Methoxylbestimmung als Pentamethyläther des Pentabromphloroglucids erkannt wurde. Die Bestimmung konnte hier nur unter eigenartigen Umständen durchgeführt werden. Es mußte zur voll-

ständigen Abspaltung des vorhandenen Methyls unter Zusatz konzentrierter Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1·96 wiederholt gekocht werden; dabei wurde die vorgelegte Silberlösung stets erneuert und das jeweilig ausgeschiedene Jodsilber separat bestimmt. Die für die Methoxylbestimmung so charakteristische Trübung der Silberlösung, die bei Beginn der Reaktion zu entstehen pflegt, bleibt hier aus; es erfolgt in unserem Falle erst nach einigem Kochen eine langsame krystallinische Ausscheidung feiner, weißer Nadeln. Die Bestimmung ist in dem Moment als beendet zu betrachten, wo beim neuerlichen Aufkochen in der vorgelegten Silberlösung auch beim Verdünnen mit Wasser keine Trübung entsteht.

0·1904 *g* Substanz bei 100° getrocknet, gaben 0·3273 *g* Jodsilber, und zwar:

1. Nach $3^1/_2$stündigem Kochen mit 15 cm^3 Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. = 1·7) 0·1791 *g* Jodsilber.
2. Unter Zusatz von 1 cm^3 konzentrierter Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1·96) 4 Stunden gekocht, 0·1177 *g* Jodsilber.
3. Kein Zusatz, 3 Stunden gekocht, 0·0210 *g* Jodsilber.
4. Kein Zusatz, 3 Stunden gekocht, 0·0095 *g* Jodsilber.
5. Kein Zusatz, 3 Stunden gekocht, keine Trübung.

In 100 Teilen:

	Gefunden 1. bis 5.	Berechnet für $C_{12}Br_5(OCH_3)_5$
OCH_3.....	22·69	22·17

Pentabrompentaacetylphloroglucid.

Für die Acetylierung des Pentabromphloroglucids sind 2 *g* mit der gleichen Menge Natriumacetat und der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler gekocht worden. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich eine weiße Substanz aus, die, aus Alkohol umkrystallisiert, den gleichen Schmelzpunkt wie das analoge Methyloderivat des Pentabromphloroglucids zeigt: 198 bis 202°. Durch weiteres Umkrystallisieren gewinnt man die Substanz in so schönen, nadelförmigen Krystallen, wie sie der Pentabrompentamethyläther des Phloroglucids liefert und der Schmelzpunkt steigt auf 204 bis 206°.

Die Ausbeute kommt der theoretisch zu erwartenden sehr nahe.

Die Acetylbestimmung nach Wenzel ergab nach zweistündigem Verseifen mit einer Säure von der Konzentration 4 Teile Schwefelsäure auf 1 Teil Wasser bei 120° Außentemperatur folgendes Resultat:

0·3253 *g* Substanz bei 100° getrocknet, brauchten 19·1 *cm*³ $^1/_{10}$ normaler Kalilauge, d. i. 0·1070 *g*, entsprechend 0·0822 *g* C_2H_3O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}Br_5(OC_2H_3O)_5$
C_2H_3O	25·27	25·63

Tetrabrompentamethylophloroglucid.

Von bestimmten Voraussetzungen ausgehend, schien es uns geboten, auch das Pentamethylophloroglucid direkt zu bromieren. Dabei entstand ein Tetrabromderivat, während in das Phloroglucid selbst unter gleichen Bedingungen fünf Bromatome eintreten.

Bei der Bromierung von 4 *g* Äther, die in 30 *cm*³ Dichloräthylen gelöst waren, ist schon auf Zusatz einer 10 Atomen entsprechenden Menge Brom ein Überschuß bemerkbar. Auch hier entwickelt sich gleich in den allerersten Anfängen der Reaktion Bromwasserstoff. Nach der Sättigung mit Brom und dem Verdunsten des Lösungsmittels im Vakuum eines mit festem Ätzkali beschickten Exsikkators bleibt ein gelber Körper zurück, der sich aus Essigäther umkrystallisieren läßt. Dies geschieht dreimal, worauf die prächtigen, farblosen Krystalle den Schmelzpunkt 228 bis 229° erlangen.

Analysiert, liefert dieses Derivat, welches bei 100° zur Gewichtskonstanz getrocknet war, folgende auf ein Tetrabromprodukt hinweisende Daten:

I. 0·2950 *g* Substanz gaben bei einer Brombestimmung mit Kalk 0·3606 *g* Bromsilber, entsprechend 0·1534 *g* Brom.

II. 0·1877 *g* Substanz gaben 0·2293 *g* Kohlensäure und 0·0448 *g* Wasser.

III. Mit vorgelegtem Silber im Verbrennungsrohr gaben 0·1531 *g* Substanz 0·1868 *g* Kohlensäure und 0·0370 *g* Wasser.

IV. Bei der Methoxylbestimmung, die hier, wie beim Pentabrompentamethylophloroglucid beschrieben, ausgeführt werden muß, gaben 0·1543 *g* Substanz 0·2878 *g* Jodsilber, und zwar:

1. nach $2^3/_4$stündigem Kochen mit 15 *cm*³ Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1·7) und weiterem 4stündigen Kochen unter Zusatz von 1 *cm*³ Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1·96) 0·2719 *g* Jodsilber.
2. Ohne neuerlichen Zusatz, 2 Stunden gekocht, 0·0159 *g* Jodsilber.
3. Ohne Zusatz, 2 Stunden gekocht, keine Trübung in der Silberlösung, auch nicht beim Verdünnen.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{12}HBr_4(OCH_3)_5$
	I.	II.	III.	IV.	
Br	52·00	—	—	—	51·61
C	—	33·32	33·28	—	32·90
H	—	2·65	2·69	—	2·58
OCH_3	—	—	—	24·62	25·00

Verhalten der Phloroglucidderivate gegen Alkalien.

Sowohl die oben beschriebenen Äther als auch die bromierten Äther erwiesen sich als in jeder Beziehung gegen eine Lösung von Alkali verschiedener Konzentration vollkommen resistent, das Pentabromphloroglucid aber war, wie vorauszusehen ist, gegen Alkalien nicht beständig. Durch eine Reihe von Versuchen konnte festgestellt werden, daß hier Bromabspaltung eintritt und daß diese mit der Konzentration der alkalischen Lösung Schritt hält. Schließlich war es bei einer bestimmten Behandlung mit Kali auch möglich, alle fünf Bromatome abzuspalten. Zu diesem Behufe wurden

I. 0·4899 *g* Substanz mit einer alkoholischen Lösung von 1 *g* halogenfreien Kalis 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Ansäuern mit Salpetersäure und dem Versetzen mit Silbernitrat resultierten 0·7222 *g* Bromsilber, entsprechend 0·3073 *g* Brom.

II. Bei einer anderen Bestimmung, welche unter Vermeidung von Salpetersäureüberschuß ausgeführt wurde, gaben 0·4458 *g* Substanz 0·6146 *g* Bromsilber, entsprechend 0·2615 *g* Brom.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}Br_5(OH)_5$
	I.	II.	
Br	61·47	58·66	63·59

Obzwar nun diese Bestimmungen nicht sehr gut sind, so muß man doch aus ihnen schließen, daß alle fünf Bromatome in dem Pentabromphloroglucid mit Alkalien abspaltbar sind, eine Tatsache, die vollkommen im Einklang steht mit den beim Phloroglucin vorliegenden Beobachtungen.[1]

Kondensation mit Essigsäure.

Mit Beziehung auf das in der Einleitung Gesagte möchten wir hier nur die bei der Verseifung des Monomethylotetraacetylphloroglucids gewonnenen Resultate kurz anführen.

I. 0·2019 *g* Substanz (im Vakuum getrocknet) brauchten 19·6 *cm*³ $^1/_{10}$normaler Kalilauge, d. i. 0·1098 *g*, entsprechend 0·0843 *g* C_2H_3O. Verseift wurde 2 Stunden bei 100°. Konzentration: 1 Teil Schwefelsäure, 5 Teile Wasser.

II. 0·1906 *g* Substanz brauchten 18·5 *cm*³ $^1/_{10}$normaler Kalilauge, d. i. 0·1036 *g*, entsprechend 0·0796 *g* C_2H_3O. Verseift wurde mit einer Säure von der Konzentration: 1 Teil Schwefelsäure, 4 Teile Wasser; 2 Stunden bei 100°.

III. 0·1891 *g* Substanz brauchten 15·7 *cm*³ $^1/_{10}$normaler Kalilauge, d. i. 0·0879 *g*, entsprechend 0·0675 *g* C_2H_3O. Konzentration: 1 Teil Schwefelsäure, 2 Teile Wasser; 2 Stunden bei 100°.

IV. 0·1804 *g* Substanz brauchten 14·9 *cm*³ $^1/_{10}$normaler Kalilauge, d. i. 0·0834 *g*, entsprechend 0·0641 *g* C_2H_3O. 2 Stunden bei 130° mit einer Säure — 2 Teile auf 1 Teil Wasser — verseift.

V. 0·2259 *g* Substanz brauchten 18·2 *cm*³ $^1/_{10}$normaler Kalilauge, d. i. 0·1019 *g*, entsprechend 0·0782 *g* C_2H_3O. Konzentration: 2 Teile Schwefelsäure, 1 Teil Wasser; 2 Stunden bei 100° verseift.

VI. 0·1898 *g* Substanz brauchten 13·8 *cm*³ $^1/_{10}$normaler Kalilauge, d. i. 0·07728 *g*, entsprechend 0·05934 *g* C_2H_3O. Konzentration: 3 Teile Säure, 1 Teil Wasser. 2 Stunden bei 130° verseift.

In 100 Teilen:

	Gefunden						Berechnet für	
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	$(C_2H_3O)_4$	$(C_2H_3O)_3$
Konzentration								
$H_2SO_4 : H_2O$..	1:5	1:4	1:2	2:1	2:1	3:1		
Temperatur ..	100°	100°	100°	130°	100°	130°		
C_2H_3O	41·75	41·76	35·70	35·52	34·62	31·24	41·35	31·00

[1] Monatshefte für Chemie, *6*, 886 (1885), und *15*, 700 (1894).

Man sieht also, daß bei starker Verdünnung der Schwefelsäure alle vorhandenen Acetylgruppen verseift werden, während mit steigender Konzentration Kondensation auftritt, die endlich bei der Konzentration:

3 Teile Schwefelsäure : 1 Teil Wasser

am glattesten unter Verwendung einer Acetylgruppe verläuft.

Beitrag zur Kenntnis der Salicylsäure-Eisenreaktion

von

K. Hopfgartner.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Innsbruck.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juni 1908.)

Die Beobachtung, daß Salicylsäure in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid die bekannte violette Färbung gibt, scheint im Jahre 1838 oder 1839 gemacht worden zu sein. Piria, der damals die Salicylsäure aus Salicin über den Salicylaldehyd als Zwischenstufe gewann,[1] erwähnt zwar ausdrücklich die Violettfärbung, welche dieser mit Ferrisalzen zeigt, spricht jedoch nicht von der ganz ähnlichen Reaktion der Salicylsäure. Von Löwig und Weidmann wird dann 1839 die Färbung der Salicylsäure mit Ferrisalzen als blutrot angegeben.[2]

Über die Natur der dabei entstehenden Verbindung scheint man sich damals und auch später noch keine klaren Vorstellungen gebildet zu haben. Lehr- und Handbücher sprechen meist nur von dem Auftreten der violetten Färbung, nicht von der Bildung einer bestimmten Verbindung. Vor allem wurde die Reaktion zunächst wohl kaum mit dem Entstehen eines Ferrisalicylates in nahe Beziehung gebracht, denn sonst wäre es schwer zu begreifen, daß erst aus dem Jahre 1877 ein Versuch von von den Velden vorliegt,[3] ein solches Salz in fester Form darzustellen. Von den Velden glaubte auf Grund einer

---

1 Ann. chim. phys. [2], *69*, 287, 295, 298 (1838), ferner Ann. Pharm., *29*, 300 ff. (1839).

2 Pogg., *46*, 83, und Journ. prakt. Chem., *19*, 236, zitiert nach Gmelin's Handb. d. Chem., Org. Chem., 4. Aufl., Bd. III, p. 192.

3 Journ. prakt. Chem. [2], *15*, 162.

Eisenbestimmung das normale Ferrisalicylat $Fe(C_7H_5O_3)_3$ durch Wechselzersetzung zwischen Natriumsalicylat und Ferrichlorid erhalten zu haben. Er gibt außerdem noch an, daß es beim Kochen mit Wasser eine Lösung von ebenderselben violetten Farbe liefere, wie sie bei der gewöhnlichen Salicylsäurereaktion entsteht.

Als dann die Theorie der elektrolytischen Dissoziation und Ostwald's Anschauungen über den Zusammenhang zwischen der Farbe einer Salzlösung und der Farbe ihrer Ionen Boden gewannen, mußte es zunächst für noch unwahrscheinlicher gelten, daß einem gewöhnlichen Ferrisalicylat eine violette Färbung zukommen könne, da doch keines seiner normalen Ionen violett war.

Um die darin liegende Schwierigkeit zu beseitigen, nahm Traube[1] an, es beständen bei der Salicylsäure ähnliche Verhältnisse wie bei zahlreichen anderen, mit Eisenchlorid lebhafte Färbungen liefernden Verbindungen, z. B. dem Acetessigester, bei welchen man zur Überzeugung gelangt war, daß sie in zwei tautomeren Formen vorkommen, von welchen die eine, die Enolform, die Eisenchloridreaktion zeigt, während die zweite, die Ketoform, ihrer bar ist. Mehrfache Besonderheiten in den physikalischen Eigenschaften der Salicylsäure und ihrer Salze stützten diese Hypothese. Allerdings mußte Traube hierbei die Annahme zulassen, daß gerade das als Ketoform zu bezeichnende Tautomere der Salicylsäure bei der Entstehung der Eisenfärbung wirksam sei, nicht die den Enolen entsprechende gewöhnliche Form.

Einen anderen Weg zur Erklärung der stark gefärbten Eisen-Salicylsäureverbindung zeigten Hantzsch und Desch in ihrer umfassenden Arbeit: »Über farbige organische Ferriverbindungen«.[2] Sie machten es darin wahrscheinlich, daß das Eisen das Wasserstoffatom des Phenolhydroxyls ersetze. Das so entstehende Molekül sei in wässeriger Lösung nur sehr wenig elektrolytisch dissoziiert und zeige deshalb eine eigene Färbung.

---

[1] Berl. Ber., *31*, 1566 (1898).

[2] Ann., *323*, 1 (1902). Die auf die Salicylsäure bezüglichen Ausführungen p. 20 ff.

Eine analoge Anschauung hatte Wolff[1] hinsichtlich des von ihm als Indikator für Titrationen benützten Natriumferrisalicylats ausgesprochen.

Versuche, eine bei Einwirkung von Ferrichlorid auf Salicylsäure oder ihre Salze allenfalls entstehende Verbindung zu fassen und ihre Zusammensetzung festzustellen, wurden außer von von den Velden auch von Wolff und von Hantzsch und Desch gemacht. Wolff[2] gibt an, man erhalte beim Eintröpfeln von verdünnter Ferrichloridlösung in konzentrierte Natriumsalicylatlösung einen Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Wasser und Äther einen dem Eisensalicylat entsprechenden Eisenoxydgehalt besitze, also ein Befund, der mit von den Velden's Mitteilung übereinstimmt. Die Analysenzahlen selbst werden nicht angeführt. Der Gehalt an Fe_2O_3 müßte 17·10% betragen.

Hantzsch und Desch stellten ihre Verbindung abweichend dar[3] durch Schütteln einer ätherischen Lösung von Salicylsäure mit einer konzentrierten wässerigen, außerdem mit Natriumacetat versetzten Ferrichloridlösung. Aus der abgetrennten ätherischen Schicht krystallisierte langsam eine Salicylsäure-Eisenverbindung, welche im exsikkatortrockenen Zustand Krystalläther enthielt und der Formel $Fe(OH)(C_7H_5O_3)_2 + C_4H_{10}O$ entsprach. Bestimmt wurde der Eisengehalt zu 13·32%, beziehungsweise 13·40%, entsprechend 19·04 und 19·16% Fe_2O_3 und der bei 105° austreibbare Äthergehalt zu 17·11%. Die angegebene Formel verlangt 13·27% Fe = 18·97% Fe_2O_3 und 17·59% Gewichtsverlust. Die Verbindung wird von den Entdeckern als Ferrisalicylsäure bezeichnet.

Endlich findet sich noch eine Mitteilung von Konowaloff,[4] der das Vorhandensein zweier verschiedener Salicylsäure-Ferriverbindungen annimmt, eine in Wasser mit violetter und eine in Äther mit roter Farbe lösliche, die aber auch teilweise

---

[1] Z. f. Unters. d. Nahr. u. Genuß., *4*, 157 (1901).

[2] A. a. O. und Z. f. Unters. d. Nahr. u. Genuß., *3*. 601.

[3] A. a. O., p. 20.

[4] Journ. russ. phys. chem. Ges., *36*, 1062, Ref. Chem. Zentralbl., 1905, I, 86. (Für die Übersetzung des russischen Aufsatzes bin ich Herrn Mag. pharm. P. Živković zu Dank verpflichtet.)

wasserlöslich ist. Die erste macht Konowaloff für die gewöhnliche Salicylsäurereaktion verantwortlich und weist bei ihrer Bildung der Phenolgruppe eine Hauptrolle zu. Beim Entstehen der zweiten soll dagegen die Carboxylgruppe wirksam sein. Versuche, die vermuteten Verbindungen als solche zu fassen und zu analysieren, wurden anscheinend nicht angestellt.

Ich habe mich nun bemüht, solche Salicylsäure-Ferriverbindungen im krystallisierten Zustand darzustellen und ihre Eigenschaften kennen zu lernen.

Vermischt man bei Zimmerwärme eine ziemlich starke Lösung von Natriumsalicylat mit einer Lösung von etwas mehr Eisenchlorid, als der Gleichung:

$$3\,NaC_7H_5O_3 + FeCl_3 = Fe(C_7H_5O_3)_3 + 3\,NaCl \qquad (1)$$

entspricht, so entsteht eine schmutzig violette, anfänglich der Hauptmasse nach auch unter dem Mikroskop amorph erscheinende Fällung, der farblose Salicylsäurekrystalle beigemengt sind. Die darüberstehende Flüssigkeit ist dunkelviolett gefärbt. Nach eintägigem Stehen unter der Mutterlauge ist meist der ganze Niederschlag krystallinisch geworden. Unter dem Mikroskop sieht man jetzt schwarzviolette, häufig zu Büscheln vereinigte Nädelchen. Diese werden abgesaugt und mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen. Wenn man dabei mit einigermaßen erheblichen Mengen der Fällung arbeitet und nicht sehr lange vor dem Abfiltrieren stehen ließ, so löst der Alkohol außer freier Salicylsäure auch eine ihn braun färbende Verbindung auf, die in wechselnden Mengen in der Fällung vorhanden ist, und zwar um so spärlicher, je verdünnter die aufeinander wirkenden Lösungen sind. Die ausgewaschenen Krystalle besitzen nicht die Zusammensetzung des normalen Ferrisalicylats, wie ja auch schon daraus hervorgeht, daß bei ihrer Bildung freie Salicylsäure auftritt. Die Analyse spricht vielmehr für die Formel:

$$Fe(OH)(C_7H_5O_3)_2 + H_2O.$$

Beim Trocknen bei 100° verlieren die Krystalle nur wenig an Gewicht. Das Wasser kann bei höherer Temperatur nicht ohne tiefergreifende Zersetzung ausgetrieben werden.

0·5543 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·9332 *g* CO_2, 0·1802 *g* H_2O und 0·1190 *g* Fe_2O_3.

Daraus berechnet sich in 100 Teilen:

	Gefunden	Die Formel $Fe(OH)(C_7H_5O_3)_2 + H_2O = 365$ verlangt
C	45·92	46·03
H	3·61	3·60
Fe_2O_3	21·47	21·89

Diese Verbindung soll im folgenden als Verbindung I bezeichnet werden. Sie ist so gut wie unlöslich in Weingeist, Aceton, Äther, Petroleumäther, Benzol, Benzin, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff sowie in Chloroform. In Wasser dagegen ist sie soweit löslich, daß sie diesem eine violette Färbung erteilt. Pyridin löst im ersten Augenblick nichts auf, bei längerem Stehen jedoch ziemlich viel mit rotvioletter Farbe. Beim Verdunsten der filtrierten Lösung erhält man jedoch kein krystallisierbares Produkt. Wässerige Pyridinlösungen wirken in der Kälte lösend, beim Erwärmen aber fällt Eisenhydroxyd aus. Ammoniaklösung wirkt ebenso, Alkalilösungen scheiden gleich Ferrihydroxyd ab.

Der Umstand, daß die Verbindung I in Wasser mit violetter Farbe löslich ist, läßt vermuten, daß man in ihr die Ursache der Violettfärbung bei der Salicylsäure-Eisenreaktion zu sehen hat. Ihre Löslichkeit in reinem Wasser ist aber gering, so daß man durch Schütteln bis zur Sättigung keine Flüssigkeit von der Stärke der Färbung erhält, wie sie beim Anstellen jener Reaktion mit Leichtigkeit erzielt werden kann. Es zeigte sich aber, daß bei gleichzeitiger Gegenwart kleiner Mengen von Eisenchlorid mit zunehmendem Gehalt daran auch die Löslichkeit der Verbindung I steigt. Einige Bestimmungen in dieser Richtung wurden ausgeführt.

Gewogene Mengen des Krystallpulvers wurden mit gemessenen Mengen reinen Wassers oder der Ferrichloridlösungen von bekanntem Gehalt bei annähernd gleichbleibender Temperatur (in einem Kellerraum bei 10 bis 12°) längere Zeit bis zur Sättigung der Flüssigkeit geschüttelt, dann das Ungelöste auf gewogenem Filter abfiltriert und sein Gewicht

ermittelt. Im Filtrat wurde der Verbrauch an titrierter Lauge bis zur Neutralität gegen Phenolphthalein und der Eisengehalt bestimmt. Durch Abziehen der den Cl' des Ferrichlorids entsprechenden Laugenmenge vom Titrationsergebnis und der äquivalenten Fe_2O_3-Menge vom gefundenen Eisenoxyd erhielt man noch eine weitere angenäherte Bestimmung des in Lösung Gegangenen und des Verhältnisses zwischen der gelösten Salicylsäure und dem aus der Verbindung I stammenden Eisen. Sehr genau sind diese Zahlen jedoch nicht, weil sie als Differenzen zweier größerer Werte gewonnen sind. Es wurden jeweils mehrere Proben gleicher Konzentration angesetzt und verschieden lange digeriert, um hinsichtlich der Erreichung des Sättigungspunktes sicher zu sein. Die gefundenen Konzentrationen sind in Grammolekular-, beziehungsweise -atomgewichten, bezogen auf 1 *l* Lösung, angegeben und dabei die Formel der Verbindung zu $Fe(OH)(C_7H_5O_3)_2+H_2O$ angenommen.

1. Reines Wasser als Lösungsmittel:

Gelöst	0·00028	Gefunden $Fe^{...}$	0·00026	Salicylsäure	0·00067
»	0·00030	»	0·00023	»	0·00085
»	0·00028	»	0·00027	»	0·00081

2. Wasser mit 0·00157 Molen $FeCl_3$:

Gelöst	0·00094	Gefunden $Fe^{...}$	0·00110	Salicylsäure	0·00190
»	0·00108	»	0·00108	»	0·00228

3. Wasser mit 0·00159 Molen $FeCl_3$:

Gelöst	0·00098	Gefunden $Fe^{...}$	0·00101	Salicylsäure	0·00224
»	0·00112	»	0·00111	»	0·00236

4. Wasser mit 0·00626 Molen $FeCl_3$:

Gelöst	0·00212	Gefunden $Fe^{...}$	0·00219	Salicylsäure	0·00388
»	0·00262	»	0·00267	»	—

5. Wasser mit 0·00634 Molen $FeCl_3$:

Gelöst	0·00248	Gefunden $Fe^{...}$	0·00249	Salicylsäure	0·00422
»	0·00254	»	0·00251	»	0·00546

6. Wasser mit 0·01566 Molen $FeCl_3$:

Gelöst	0·00416	Gefunden $Fe^{...}$	0·00411	Salicylsäure	0·01040

7. Wasser mit 0·01587 Molen $FeCl_3$:

Gelöst	0·00424	Gefunden $Fe^{...}$	0·00468	Salicylsäure	0·00965
»	0·00440	»	0·00473	»	0·01126

8. Wasser mit 0·04761 Molen $FeCl_3$:

Gelöst	0·00464	Gefunden $Fe^{...}$	0·00464	Salicylsäure	0·01095
»	0·00490	»	0·00474	»	0·01215

Die Gegenwart von rund 0·0016 Molen $FeCl_3$ im Liter Wasser steigert demnach die Löslichkeit der Verbindung I auf das Dreifache, die von 0·016 Molen auf das Vierzehnfache gegenüber der in reinem Wasser. Noch weitere Erhöhung des Ferrichloridgehaltes ist dann von geringerem Einfluß. Die so erhaltenen konzentrierten Lösungen sind auch tiefviolett gefärbt und schon in mäßig dicken Schichten ganz undurchsichtig, wie es auch bei einer kräftigen Salicylsäure-Eisenreaktion der Fall ist.

Das Verhältnis des in Lösung gegangenen $Fe^{...}$ zur Salicylsäure ist bei der Mehrzahl der Bestimmungen etwas kleiner als 1:2 gefunden worden und liegt bei den rein wässerigen Lösungen sogar bei 1:3. Das spricht dafür, daß bei der Auflösung eine hydrolytische Spaltung eintritt. Diese Vermutung wird kräftig unterstützt durch die Tatsache, daß man durch mehrmaliges Schütteln mit erneuten Äthermengen die Salicylsäure den Lösungen gänzlich entziehen kann. Aus den rein wässerigen scheidet sich dann $Fe(OH)_3$ in Flöckchen ab; die mittels Ferrichlorid hergestellten verfärben sich.

Auf dieses Verhalten der bei der Salicylsäure-Eisenreaktion entstehenden Verbindung hat auch schon Rosenthaler[1] aufmerksam gemacht. Es konnte hier bei der isolierten Verbindung I bestätigt werden.

Es lag nahe zu versuchen, diese Verbindung I auch durch unmittelbare Einwirkung von Salicylsäure auf Ferrihydroxyd herzustellen. In der Tat erhält man beim Schütteln von frischgefälltem und ausgewaschenem Eisenoxydhydrat mit Salicylsäure und Wasser violette Lösungen und nach monatelangem Stehen unter häufigem Umschütteln war dann das Ferrihydroxyd anscheinend verschwunden und durch violettschwarze Nädelchen ersetzt, die unter dem Mikroskop genau das Aussehen der Verbindung I zeigten. Allerdings stimmte das Ergebnis der Verbrennungsanalyse noch nicht vollkommen

[1] Arch. Pharm., *242*, 563.

mit der Formel überein, sondern der Kohlenstoffgehalt wurde um etwas zu niedrig, der Eisengehalt etwas zu hoch gefunden, offenbar weil doch noch etwas unverändertes Eisenoxydhydrat von den Krystallbüscheln eingeschlossen war. Eine Reinigung der Kryställchen von dieser Beimischung war durch das Fehlen eines geeigneten Lösungsmittels ausgeschlossen, so daß die Analysenzahlen hier nicht angeführt werden sollen. Zwar konnte auch bei diesem Produkt durch Pyridin Lösung erzielt werden, aber bei dem Umstande, daß diese sich nicht mehr zur Krystallisation bringen ließ, war dieses Verhalten zur Reinigung nicht zu verwerten.

Schon äußerlich etwas anders als in der Kälte verläuft die Wechselwirkung zwischen salicylsaurem Natrium und Ferrichlorid bei Siedehitze. Vermischt man heiße konzentrierte Lösungen der beiden Stoffe in Wasser unter Umrühren miteinander, und zwar in dem durch die Gleichung (1) geforderten Gewichtsverhältnis, so bildet sich ein rotbrauner, anfangs weicher, dann körniger, unter dem Mikroskop krystallinisch aussehender Niederschlag, über dem eine stark violett gefärbte Flüssigkeit steht. Aus dieser scheidet sich beim Erkalten viel Salicylsäure aus. Der Vorgang hat sich also auch unter diesen Umständen nicht im Sinne der Gleichung (1) abgespielt.

Der gebildete Niederschlag wurde abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen, bis die Chlorreaktion im Filtrat verschwunden war, dann wurde er getrocknet und, da er in Alkohol löslich ist, die beigemengte freie Salicylsäure durch Ausziehen mit einer Mischung von Äther und Petroleumäther entfernt. Der übriggebliebene, ockergelb gewordene Rückstand wurde in Ätheralkohol (1:1) gelöst. Dabei blieb nur ein ganz unbedeutender Rest. Aus der filtrierten Lösung wurde durch einen getrockneten Luftstrom das Lösungsmittel größtenteils verdunstet. Auf Zusatz reichlicher Mengen reinen Äthers schieden sich fast ziegelrote, aus kleinen, aber wohlausgebildeten Krystallen bestehende Krusten ab, die abgesaugt und mit Äther ausgewaschen wurden. Die Krystalle zeigten unter dem Mikroskop prismatische Formen und waren durchsichtig gelbrot. Sie wurden an der Luft rasch dunkler rostbraun, wobei sie nach Äther rochen. Durch kurzes Trocknen bei 100° wurden

sie schwarzbraun und lieferten bei der Analyse Zahlen, die für die Formel $Fe_4O(OH)(C_7H_5O_3)_9$ sprechen. Die Verbindung soll später als Verbindung II bezeichnet werden. Bei Proben von verschiedenen Darstellungen wurden folgende Ergebnisse erhalten:

1. 0·2729*g* der Verbindung, durch $1^1/_2$ Stunden bei 100° getrocknet, gaben 0·5068*g* CO_2, 0·0810*g* H_2O und 0·0589*g* Fe_2O_3.
2. 0·2246*g* der getrockneten Krystalle lieferten 0·4170*g* CO_2, 0·0650*g* H_2O und 0·0482*g* Fe_2O_3.
3. Aus 0·4044*g* getrockneter Substanz wurden 0·7570*g* CO_2, 0·1132*g* H_2O und 0·0862*g* Fe_2O_3 erhalten.
4. 0·3464*g* der Verbindung, bei 100° getrocknet, gaben 0·6462*g* CO_2, 0·0984*g* H_2O und 0·0750*g* Fe_2O_3.
5. 0·3529*g* der frisch dargestellten Krystalle wogen nach anderthalbstündigem Trocknen bei 100° noch 0·2729*g* und nahmen dann nicht mehr ab.
6. 0·3000*g* der Substanz hatten nach dreistündigem Trocknen bei 100° noch ein Gewicht von 0·2246*g*.
7. 1·3470*g* verloren bei 100° an Gewicht bis auf 1·0270*g*.
8. 0·5390*g* gaben nach dreistündigem Verweilen bei 100° 0·4044*g* Rückstand.

Demnach in 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für
	1	2	3	4	$Fe_4O(OH)(C_7H_5O_3)_9 = 1490$
C	50·65	50·64	51·04	50·88	50·74
H	3·30	3·22	3·11	3·16	3·09
Fe_2O_3	21·58	21·46	21·31	21·65	21·44

Gefundener Gewichtsverlust:			
5	6	7	8
22·67	25·13	23·76	24·97

7 Moleküle Krystalläther lassen einen Verlust von 25·81%, 6 Moleküle einen solchen von 22·98% berechnen.

Wegen der Leichtigkeit, mit der ein Teil des gebundenen Äthers abgegeben wird, ist es kaum möglich, genaue Zahlen für den Gewichtsverlust beim Trocknen zu erhalten, da schon beim Abtrocknen der Krystalle nicht bloß äußerlich anhaftender, sondern auch schon gebundener Äther verdunstet. Bei einem Versuch verlor eine Probe in 2 Stunden, bei Zimmerwärme an

mit der Formel überein, sondern der Kohlenstoffgehalt wurde um etwas zu niedrig, der Eisengehalt etwas zu hoch gefunden, offenbar weil doch noch etwas unverändertes Eisenoxydhydrat von den Krystallbüscheln eingeschlossen war. Eine Reinigung der Kryställchen von dieser Beimischung war durch das Fehlen eines geeigneten Lösungsmittels ausgeschlossen, so daß die Analysenzahlen hier nicht angeführt werden sollen. Zwar konnte auch bei diesem Produkt durch Pyridin Lösung erzielt werden, aber bei dem Umstande, daß diese sich nicht mehr zur Krystallisation bringen ließ, war dieses Verhalten zur Reinigung nicht zu verwerten.

Schon äußerlich etwas anders als in der Kälte verläuft die Wechselwirkung zwischen salicylsaurem Natrium und Ferrichlorid bei Siedehitze. Vermischt man heiße konzentrierte Lösungen der beiden Stoffe in Wasser unter Umrühren miteinander, und zwar in dem durch die Gleichung (1) geforderten Gewichtsverhältnis, so bildet sich ein rotbrauner, anfangs weicher, dann körniger, unter dem Mikroskop krystallinisch aussehender Niederschlag, über dem eine stark violett gefärbte Flüssigkeit steht. Aus dieser scheidet sich beim Erkalten viel Salicylsäure aus. Der Vorgang hat sich also auch unter diesen Umständen nicht im Sinne der Gleichung (1) abgespielt.

Der gebildete Niederschlag wurde abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen, bis die Chlorreaktion im Filtrat verschwunden war, dann wurde er getrocknet und, da er in Alkohol löslich ist, die beigemengte freie Salicylsäure durch Ausziehen mit einer Mischung von Äther und Petroleumäther entfernt. Der übriggebliebene, ockergelb gewordene Rückstand wurde in Ätheralkohol (1:1) gelöst. Dabei blieb nur ein ganz unbedeutender Rest. Aus der filtrierten Lösung wurde durch einen getrockneten Luftstrom das Lösungsmittel größtenteils verdunstet. Auf Zusatz reichlicher Mengen reinen Äthers schieden sich fast ziegelrote, aus kleinen, aber wohlausgebildeten Krystallen bestehende Krusten ab, die abgesaugt und mit Äther ausgewaschen wurden. Die Krystalle zeigten unter dem Mikroskop prismatische Formen und waren durchsichtig gelbrot. Sie wurden an der Luft rasch dunkler rostbraun, wobei sie nach Äther rochen. Durch kurzes Trocknen bei 100° wurden

sie schwarzbraun und lieferten bei der Analyse Zahlen, die für die Formel $Fe_4O(OH)(C_7H_5O_3)_9$ sprechen. Die Verbindung soll später als Verbindung II bezeichnet werden. Bei Proben von verschiedenen Darstellungen wurden folgende Ergebnisse erhalten:

1. 0·2729*g* der Verbindung, durch $1^1/_2$ Stunden bei 100° getrocknet, gaben 0·5068*g* CO_2, 0·0810*g* H_2O und 0·0589*g* Fe_2O_3.
2. 0·2246*g* der getrockneten Krystalle lieferten 0·4170*g* CO_2, 0·0650*g* H_2O und 0·0482*g* Fe_2O_3.
3. Aus 0·4044*g* getrockneter Substanz wurden 0·7570*g* CO_2, 0·1132*g* H_2O und 0·0862*g* Fe_2O_3 erhalten.
4. 0·3464*g* der Verbindung, bei 100° getrocknet, gaben 0·6462*g* CO_2, 0·0984*g* H_2O und 0·0750*g* Fe_2O_3.
5. 0·3529*g* der frisch dargestellten Krystalle wogen nach anderthalbstündigem Trocknen bei 100° noch 0·2729*g* und nahmen dann nicht mehr ab.
6. 0·3000*g* der Substanz hatten nach dreistündigem Trocknen bei 100° noch ein Gewicht von 0·2246*g*.
7. 1·3470*g* verloren bei 100° an Gewicht bis auf 1·0270*g*.
8. 0·5390*g* gaben nach dreistündigem Verweilen bei 100° 0·4044*g* Rückstand.

Demnach in 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $Fe_4O(OH)(C_7H_5O_3)_9 = 1490$
	1	2	3	4	
C	50·65	50·64	51·04	50·88	50·74
H	3·30	3·22	3·11	3·16	3·09
Fe_2O_3	21·58	21·46	21·31	21·65	21·44

Gefundener Gewichtsverlust:			
5	6	7	8
22·67	25·13	23·76	24·97

7 Moleküle Krystalläther lassen einen Verlust von 25·81%, 6 Moleküle einen solchen von 22·98% berechnen.

Wegen der Leichtigkeit, mit der ein Teil des gebundenen Äthers abgegeben wird, ist es kaum möglich, genaue Zahlen für den Gewichtsverlust beim Trocknen zu erhalten, da schon beim Abtrocknen der Krystalle nicht bloß äußerlich anhaftender, sondern auch schon gebundener Äther verdunstet. Bei einem Versuch verlor eine Probe in 2 Stunden, bei Zimmerwärme an

der Luft stehend, 9·73% an Gewicht. Andrerseits ist es bei der Raschheit, mit der gearbeitet werden mußte, ganz wohl auch möglich, daß bei einzelnen Proben dieses Verflüchtigen des anhaftenden Äthers noch nicht vollendet war, als sie ins Wägeglas eingeschlossen wurden, wenn das Krystallpulver auch trocken aussah. Dadurch würden sich die höheren Werte erklären und man könnte 6 Moleküle Krystalläther annehmen.

Die so erhaltene ätherhaltige Ferri-Salicylsäureverbindung ist sehr leicht in 96prozentigem Alkohol und Aceton, ferner in Chloroform und Äthylbromid löslich, außerdem leicht in Pyridin, dagegen sehr wenig in alkoholfreiem Äther. In Petroleumäther, Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, ferner in Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff ist sie nicht merklich löslich. Die durch Trocknen bei 100° vom Krystalläther befreiten Krystalle zeigen die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie die ätherhaltigen.

Beim stärkeren Erhitzen zersetzt sich die Verbindung, ohne zu schmelzen.

Die Lösung der Substanz in einem der leicht lösenden Mittel außer Pyridin ist bei einigermaßen beträchtlicher Konzentration braunrot von der Farbe starker weingeistiger Jodlösung. Die Lösung in Pyridin ist prachtvoll rotviolett gefärbt.

Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt meist ein gar nicht oder nur undeutlich krystallinischer Rückstand. Nur nach dem Hinzufügen von Äther werden wieder wohlausgebildete Krystalle erhalten, so daß also dieser bei der Krystallisation eine wichtige Rolle zu spielen scheint. Eine Ausnahme bildet auch hierin die Lösung in Pyridin, welche auch mit Äther nicht mehr zum Krystallisieren gebracht werden kann.

Kocht man die weingeistige Lösung längere Zeit, so scheidet sich ein pulveriger Bodensatz ab, der sich nach dem Erkalten in einigen Tagen wieder auflöst.

Wässerige Alkalilösungen zersetzen die Krystalle beim Schütteln unter Bildung von Ferrihydroxyd, Ammonflüssigkeit erzeugt in der Kälte eine fast klare, rotbraune Lösung, die erst beim Erhitzen Eisenoxydhydrat absetzt. Wässerige Lösungen von salicylsaurem Natrium lösen langsam zu einer braunen Flüssigkeit.

Reines Wasser löst in den ersten Augenblicken nichts auf. Bei längerem Schütteln damit, namentlich in gelinder Wärme, geht ein kleiner Teil in Lösung, das Wasser färbt sich violett und der ungelöste Anteil hat beim Betrachten unter dem Mikroskop sein Aussehen gänzlich verändert. Man beobachtet jetzt die schwarzvioletten, zu Büscheln vereinigten Nädelchen, wie sie der Verbindung I eigen sind, neben einigen langen farblosen Krystallen der Salicylsäure. Das gleiche Ergebnis erhält man, wenn die Verbindung II zuerst in Weingeist gelöst und dann Wasser hinzugefügt wird. Die Analyse der abgesaugten, mit Wasser und Weingeist gewaschenen Krystalle bestätigt, daß tatsächlich die Verbindung I vorliegt.

1. 0·2942*g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4966*g* CO_2, 0·0952*g* H_2O und 0·0636*g* Fe_2O_3.
2. Aus 0·5578*g* der Krystalle wurden 0·9420*g* CO_2, 0·1794*g* H_2O und 0·1194*g* Fe_2O_3 erhalten.
3. 0·1770*g* Substanz lieferten 0·2986*g* CO_2, 0·0568*g* H_2O und 0·0380*g* Fe_2O_3.

Daraus berechnet sich in 100 Teilen:

	Gefunden			Die Formel $Fe(OH)(C_7H_5O_3)_2+H_2O$ verlangt
	1	2	3	
C	46·04	46·06	46·01	46·03
H	3·60	3·57	3·57	3·60
Fe_2O_3	21·62	21·41	21·47	21·89

Der Vergleich der Formeln für die Verbindung I und II läßt für die beschriebene Umwandlung die einfache Gleichung erwarten:

$$Fe_4O(OH)(C_7H_5O_3)_9+6H_2O = \\ = 4[Fe(OH)(C_7H_5O_3)_2+H_2O]+C_7H_6O_3.$$

Dabei müßte auf ein Mol der Verbindung II ein Mol Salicylsäure frei werden. Tatsächlich sieht man unter dem Mikroskop im Umwandlungsprodukt, wie es durch Behandlung mit Wasser entsteht, Krystalle von Salicylsäure.

Bei einem mehr quantitativ durchgeführten Versuch wurden aus 1·2766*g* der bei 100° getrockneten Verbindung II 1·2316*g* der Verbindung I und (als Ergebnis der Titration) 0·1105*g* Salicylsäure erhalten. Nach der obigen Gleichung würden sich berechnen 1·2509*g* und 0·1182*g*. In einem zweiten Fall ließen

sich aus 1·0270*g* der getrockneten Verbindung II 1·000*g* der Verbindung I gewinnen anstatt der berechneten 1·006*g*.

Kann so die Verbindung I auf einfache Weise aus II dargestellt werden, so gelingt auch die umgekehrte Verwandlung leicht, was für einen engen Zusammenhang zwischen beiden wohl deutlich spricht. Erhitzt man nämlich die trockene Verbindung I, gemischt mit annähernd dem gleichen Gewicht Salicylsäure, auf 155 bis 160°, so wird Wasser ausgetrieben und es entsteht eine dunkelbraune gesinterte Masse, welche mit Äther von der überschüssigen Salicylsäure befreit, dabei Krystalläther aufnimmt und dann in jeder Beziehung vollkommen mit der durch Fällen in siedend heißer Lösung gewonnenen Verbindung II übereinstimmt. Digerierte man die Verbindung I nur mit wässerigen, weingeistigen oder ätherischen Lösungen von Salicylsäure, so ließ sich die Umwandlung in II nicht erzielen.

Dagegen ist es bemerkenswert und vielleicht für die Einsicht in die Art der Bindung wichtig, daß auch beim Erhitzen der Verbindung I mit dem doppelten bis dreifachen Gewicht Salicylsäureäthylesters auf etwa 120° leicht unter Wasseraustritt Auflösung zu einer tiefrotbraunen öligen Flüssigkeit eintritt. Setzt man Äther hinzu, filtriert rasch von geringen Spuren ungelöster Teilchen ab und läßt längere Zeit stehen, so erhält man eine auch unter dem Mikroskop einheitlich aussehende Krystallisation, die sehr derjenigen der Verbindung II gleicht, jedoch nach der Analyse eine Äthylgruppe enthält. Verfügt man einmal über Krystalle dieser Verbindung, so läßt sich durch Impfen die sonst langsam erfolgende Krystallisation aus der ätherischen Lösung beschleunigen.

Auch als die Verbindung II in alkoholischer Lösung lange Zeit stehen geblieben und dann der Alkohol fast völlig abdestilliert worden war, konnte aus dem Rückstand nach dem Versetzen mit Äther eine Krystallisation der äthylhaltigen Verbindung gewonnen werden. Dieses Produkt ist der Verbindung II in allen Eigenschaften außerordentlich ähnlich, besonders auch in den Löslichkeitsverhältnissen. Die Analysen der bei 100° getrockneten Krystalle entsprechen der Formel

$$Fe_4O(OH)(C_7H_5O_3)_8(C_7H_4O_3C_2H_5) \qquad (a)$$

oder aber, was sich nicht mit Sicherheit entscheiden läßt, der Formel

$$Fe_4(OH)_3(C_7H_5O_3)_8(C_7H_4O_3C_2H_5). \qquad (b)$$

Die Krystallisation aus Äther enthält eine Anzahl von Äthermolekülen gebunden, die bei 100° entweichen.

1. 0·4106*g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·7746*g* CO_2, 0·1220*g* H_2O und 0·0844*g* Fe_2O_3.
2. 0·3357*g* getrocknete Krystalle gaben 0·6270*g* CO_2, 0·0982*g* H_2O und 0·0703*g* Fe_2O_3.
3. Bei der Bestimmung des Äthoxyls wurden aus 0·9798*g* der getrockneten Substanz 0·1402*g* AgJ erhalten.
4. Bei einer zweiten Bestimmung lieferten 0·5480*g* Substanz 0·1060*g* AgJ.
5. Beim Trocknen bei 100° nahmen 0·4474*g* der frischen Krystalle bis auf 0·3357*g* ab.
6. 0·3168*g* wogen nach dem Trocknen noch 0·2468*g*.

Daraus folgt in 100 Teilen:

	Gefunden				Die Formel *a* verlangt	Die Formel *b* verlangt
	1	2	3	4		
C	51·45	50·94	—	—	51·38	50·78
H	3·30	3·25	—	—	3·33	3·42
Fe_2O_3	20·56	20·94	—	—	21·05	20·80
C_2H_5	—	—	1·77	2·39	1·91	1·89

7 Moleküle Krystalläther erfordern einen Verlust beim Trocknen von 25·24%, 6 Moleküle einen solchen von 22·44%. Gefunden wurde eine Abnahme von 24·09%, beziehungsweise 22·10%. Einer genauen Bestimmung steht die gleiche Schwierigkeit der sehr losen Bindung des Äthers entgegen wie bei Verbindung II.

Verbindung I und II gehen also unter geeigneten Bedingungen leicht ineinander über. Bei der Fällung von Natriumsalicylat durch Eisenchlorid in der Hitze entsteht ausschließlich II, bei der Fällung bei Zimmerwärme und Stehenlassen, bis der Niederschlag krystallinisch geworden ist, bildet sich vorwiegend I.

Doch läßt die Beobachtung, daß Alkohol diesem kalt gefällten Niederschlag beim Auswaschen kleinere oder größere Mengen einer braunen Substanz entzieht, darauf schließen, daß bei gewöhnlicher Temperatur beide nebeneinander entstehen, wenn auch I vorwaltet.

Man könnte diese Tatsache in Zusammenhang mit Traube's Ansicht von der Möglichkeit des Vorhandenseins zweier tautomerer Salicylsäureformen bringen, wovon die eine, die braune, weingeistlösliche und an Salicylsäure reichere Ferriverbindung II liefernde durch höhere Temperatur begünstigt würde.

Aber auch Konowaloff's Auffassung, wonach ein Phenolsalz und ein Carboxylsalz der Salicylsäure möglich ist, wäre bei einem Versuch, das Verhältnis der Verbindung I und II zueinander zu erklären, heranzuziehen. Welcher von beiden die eine Konstitution, welcher die andere zukommt, ist nicht ohneweiters zu entscheiden. Konowaloff ist geneigt, in der violetten Verbindung ein Phenolsalz zu sehen, in der braunen ein Carboxylsalz. Indessen spricht die Entstehung der der Verbindung II so sehr ähnlichen äthylhaltigen Krystallisation aus der violetten und aus Salicylsäureäthylester gegen diese Vermutung. Denn da muß doch wohl wenigstens dieses eine Molekül mittels der Phenolgruppe gebunden sein.

Auch das Verhalten der weingeistigen Lösung von II zu alkoholischer Silbernitratlösung spricht nicht für die Auffassung, die Verbindung sei ein normales Carboxylsalz. Denn während z. B. Natriumsalicylat, gelöst in Alkohol, mit Silbernitrat sofort einen Niederschlag von Silbersalicylat liefert, wird die Lösung von II dadurch nicht gefällt. Erst nach mehrwöchentlichem Stehen bildet sich ein brauner krystallinischer Niederschlag, der allerdings nicht vollkommen analysenrein gewonnen werden konnte, jedoch Eisen und Silber nahezu im Atomverhältnis 1:1 enthielt und bei der Verbrennung 37·14% C und 2·09% H lieferte. Die Formel $Fe(OH)(C_7H_4O_3Ag)(C_7H_5O_3)$ würde 37·01% C und 2·22% H erfordern. Dieses Verhalten spricht nicht zugunsten der Auffassung der braunen Verbindung II als normales Carboxylsalz.

Zwingend gefordert durch die bisher festgestellten Tatsachen wird weder Traube's noch Konowaloff's Hypothese. Die Unterschiede im Verhalten der beiden Verbindungen I und II können auch bei analoger Konstitution wohl genügend durch den Hinweis auf die verschiedene quantitative Zusammensetzung erklärt werden. Die leichte Umwandlung der einen in

die andere spricht sogar eher dafür, daß sie nicht grundsätzlich verschiedene Konstitution besitzen. Wegen der Nichtfällbarkeit durch Silbernitrat und der Bildung der Äthylesterverbindung wäre die Annahme von Hantzsch und Desch, daß Verbindungen des Ferriatoms mit der Phenolgruppe der Salicylsäure vorliegen, vorzuziehen.

Was das Verhältnis der von mir erhaltenen Salicylsäure-Ferriverbindungen zu den von anderen Forschern dargestellten anlangt, so ist zunächst hervorzuheben, daß es nicht gelang, eine Verbindung von der Zusammensetzung des normalen Ferrisalicylats, wie sie von den Velden und Wolff erwähnen, zu gewinnen.

Die von Hantzsch und Desch beschriebene Salicylsäure-Eisenverbindung steht offenbar der violetten Verbindung I in der Zusammensetzung nahe. In der Tat hätte diese, frei von Wasser gedacht, genau die Formel $Fe(OH)(C_7H_5O_3)_2$, welche der des Krystalläthers beraubten Verbindung von Hantzsch und Desch zukommt, nur daß eben das Wasser nicht ohne weitergehende Zersetzung austreibbar ist. Es fehlt aber der Verbindung I die unveränderte Löslichkeit in Alkalien, welche Hantzsch und Desch als kennzeichnend für ihre Substanz hervorheben. Ich versuchte, das Präparat nach der von Hantzsch und Desch gegebenen Vorschrift zu gewinnen, um es mit der Verbindung I und II eingehender vergleichen zu können. Es gelang aber trotz mehrfacher Änderungen nicht, ein Salz zu erhalten, das, bei 100° getrocknet, die von Hantzsch und Desch gefundene Zusammensetzung besessen hätte, sondern der Eisengehalt war bei allen Versuchen niedriger. Die genauere Untersuchung zeigte dann, daß bei dem Verfahren von Hantzsch und Desch leicht und häufig Verbindungen entstehen, die außer Eisen und Salicylsäure noch Essigsäure enthalten. Bei Einhaltung bestimmter Mengenverhältnisse der reagierenden Stoffe konnte jedoch eine Verbindung gewonnen werden, die der oben beschriebenen Verbindung II sehr nahe steht. Wenn nämlich äquivalente Mengen von Eisenchlorid (13 *g*) und krystallisiertem Natriumacetat (32 *g*) in konzentrierter wässeriger Lösung mit einer ätherischen Lösung von Salicylsäure (33 *g*) durchgeschüttelt wurden, so entstand eine rotbraun

gefärbte Ätherschicht, die, von der wässerigen rasch abgetrennt und durch ein Faltenfilter gegossen, bald ein Krystallmehl aus gelbroten kleinen Prismen absetzte. Die Färbung der Ätherlösung selbst wurde dabei immer heller. Die Krystalle wurden nach 2 Tagen abgesaugt und mit Äther ausgewaschen. Sie enthalten Äther in wenig fester Bindung, den sie beim Erwärmen auf 100° abgeben. Dann spricht die Analyse für die Formel $Fe_4(OH)_3(C_7H_5O_3)_9$.

1. 0·4628 *g* der getrockneten Substanz lieferten 0·8506 *g* CO_2, 0·1373 *g* H_2O und 0·0960 *g* Fe_2O_3.
2. 0·3635 *g* gaben 0·6696 *g* CO_2, 0·1074 *g* H_2O und 0·0765 *g* Fe_2O_3.
3. 0·5980 *g* der frisch dargestellten Krystalle wogen nach dreistündigem Verweilen bei 100° noch 0·4628 *g*.
4. 0·4620 *g* der ätherhaltigen Verbindung erlitten bei 100° einen Gewichtsverlust bis auf 0·3635 *g*.

Daraus ergibt sich in 100 Teilen:

	Gefunden		Die Formel $Fe_4(OH)_3(C_7H_5O_3)_9$ verlangt
	1	2	
C	50·13	50·24	50·13
H	3·30	3·28	3·21
Fe_2O_3	20·74	21·05	21·19

Der Verlust beim Trocknen beträgt 22·61% bei 3. und 21·32% bei 4. Bei Annahme von 6 Molekülen Krystalläther berechnen sich 22·77%.

Die Krystalle unterscheiden sich also von der Verbindung II nur durch einen Mehrgehalt von einem Wassermolekül. In allen Eigenschaften, namentlich in der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, gleichen sie dieser vollkommen. Auch die Umwandlung in die schwarzvioletten Kryställchen der Verbindung I bei längerer Berührung mit Wasser findet genau so statt.

Wenn jedoch die oben angegebenen Gewichtsverhältnisse nicht eingehalten, wenn z. B. bei gleichbleibenden Mengen von Eisenchlorid und Natriumacetat nur 1 1*g* Salicylsäure genommen werden, dann scheidet sich aus der Ätherschicht zwar ein ganz ähnlich aussehendes Krystallmehl ab, das auch Krystalläther enthält und nahezu gleiche Eigenschaften zeigt, aber die Analyse des bei 100° getrockneten Produkts weist auf eine etwas abweichende Zusammensetzung hin, auf die Formel $Fe_4O(OH)(C_2H_3O_2)(C_7H_5O_3)_8$ mit einem Essigsäurerest.

1. 0·4132*g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·7535*g* CO_2, 0·1260*g* H_2O und 0·0914*g* Fe_2O_3.
2. 0·4562*g* der getrockneten Krystalle lieferten 0·8257*g* CO_2, 0·1320*g* H_2O und 0·1030*g* Fe_2O_3.
3. Aus 0·2834*g* getrockneter Substanz wurden 0·5140*g* CO_2, 0·0836*g* H_2O und 0·0638*g* Fe_2O_3 erhalten.
4. 0·3622*g* der getrockneten Krystalle gaben 0·6583*g* CO_2, 0·1110*g* H_2O und 0·0804*g* Fe_2O_3.

Daraus ergibt sich in 100 Teilen:

	Gefunden				Die Formel $Fe_4O(OH)(C_2H_3O_2)(C_7H_5O_3)_8$ verlangt
	1	2	3	4	
C	49·73	49·36	49·46	49·57	49·36
H	3·39	3·22	3·28	3·41	3·15
Fe_2O_3	22·12	22·58	22·51	22·20	22·63

Der Nachweis, daß tatsächlich in dieser Verbindung Essigsäure vorhanden ist, ließ sich nach Beseitigung der Salicylsäure durch die Kakodylreaktion erbringen. Um über die Menge der Essigsäure Aufschluß zu erhalten, wurde eine gewogene Probe der getrockneten Verbindung mit Kalkmilch zersetzt, das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert und im Dampfstrom destilliert. Im Destillat wurde der gesamte Alkaliverbrauch bis zur erfolgten Neutralisierung festgestellt und dann die Salicylsäure nach dem Verfahren von Messinger-Vortmann[1] jodometrisch bestimmt. So ließ sich aus der Differenz die Essigsäuremenge mit solcher Genauigkeit ermitteln, daß die Anzahl der vorhandenen Essigsäurereste sich mit Sicherheit ergab.

1. In 1·885*g* der bei 100° getrockneten Probe wurden 0·0594*g* Essigsäure gefunden, entsprechend 3·15%.
2. 1·960*g* der Substanz gaben 0·0627*g* Essigsäure oder 3·20%.

Die Formel $Fe_4O(OH)(C_2H_3O_2)(C_7H_5O_3)_8$ verlangt 4·25% Essigsäure.

So wie sich die Verbindung aus dem Äther ausscheidet, enthält sie anscheinend 6 Moleküle Krystalläther, die sie bei 100° verliert.

0·5940*g* der frischen Substanz wogen nach dem Trocknen bei 100° noch 0·4562*g*. Der Verlust betrug daher 23·20%, während sich für 6 Moleküle eine Gewichtsabnahme von 23·94% berechnet.

Die Verbindung $Fe_4O(OH)(C_2H_3O_2)(C_7H_5O_3)_8$ könnte nun unter gewissen Bedingungen Essigsäure verlieren und in die von Hantzsch und Desch analysierte übergehen. Wenn nämlich z. B. auf sie, währenddem sie auf die Trockentempe-

[1] Berl. Ber., *23*, 2755.

ratur erhitzt ist, wasserdampfhaltige Luft einwirkte, so wäre der Vorgang denkbar:

$$Fe_4O(OH)(C_2H_3O_2)(C_7H_5O_3)_8 + 2H_2O =$$
$$= Fe_4(OH)_4(C_7H_5O_3)_8 + C_2H_4O_2.$$

Die von mir dargestellten Verbindungen wurden zur Analyse im Dampfkasten getrocknet, d. h. beim hiesigen mittleren Barometerstand bei etwa 98° C.; Hantzsch und Desch trockneten bei 105°.

Um zu prüfen, ob diese Verschiedenheit der Behandlung vielleicht von Einfluß auf die Analysenergebnisse sein könnte, wurden 0·5345*g* der bei 100° (98°) bis zum gleichbleibenden Gewicht getrockneten Substanz unter Überleiten eines langsamen Stromes von (ungetrockneter) Zimmerluft vier Stunden lang auf 105 bis 106° erhitzt. Es trat eine Abnahme des Gewichts um 0·0105*g* ein, entsprechend 1·96%, während die Gleichung einen Verlust von 1·70% erforderte. Das Wasser einer eingeschalteten Waschflasche zeigte saure Reaktion.

Es ist daher wohl möglich, daß der Unterschied in den Analysendaten auf die abweichende Vorbereitung der Stoffe zurückzuführen ist. Es ist aber hervorzuheben, daß auch die bei der höheren Temperatur getrocknete Verbindung sich immer noch durch die Löslichkeit in Alkohol, Aceton usw. von der Verbindung I unterscheidet, welche das gleiche Verhältnis zwischen der Zahl der Ferriatome und Salicylsäurereste zeigt wie sie. Auf Grund dieser Löslichkeit ist sie vielmehr immer noch als der Verbindung II ähnlich zu bezeichnen.

Die beschriebenen Ergebnisse hinsichtlich der Salicylsäure-Ferriverbindungen wurden noch durch parallele Versuche mit einer substituierten Salicylsäure, der 5-Bromsalicylsäure vom Schmelzpunkt 164°, geprüft und bestätigt.

Bromsalicylsaures Natrium oder Ammon wurde in der Siedehitze mit Eisenchloridlösung gefällt, der hellbraune Niederschlag mit Wasser und Äther gewaschen, in Chloroform gelöst, filtriert und nach dem Verdunsten dieses Lösungsmittels Äther zugefügt. Dabei schieden sich Krystalle ab, die den auf analogem Wege aus Salicylsäure erhaltenen der Verbindung II in jeder Beziehung, besonders in den Löslichkeitsverhältnissen ähnlich waren. Sie enthalten ebenfalls Äther lose gebunden und nach dem Trocknen erhält man Analysenzahlen, die für die Formel $Fe_4O(OH)(C_7H_4BrO_3)_9$ sprechen.

1. 0·3370*g* wogen nach dem Trocknen bei 100° noch 0·2826*g*.
2. 0·2804*g* nahmen beim Trocknen bis auf 0·2338*g* ab.
3. 0·2826*g* getrocknete Substanz gaben 0·3600*g* CO_2 und 0·0520*g* H_2O.

Daraus ergibt sich in 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für die Formel $Fe_4O(OH)(C_7H_4BrO_3)_9$
	3	
C	34·74	34·38
H	2·04	1·70

Der Gewichtsverlust beim Trocknen beträgt 16·14%, beziehungsweise 16·62%. Unter der Annahme des Vorhandenseins von 6 Molekülen Krystalläther berechnet sich eine Abnahme von 16·81%.

Auch bei dieser Bromsalicylsäureverbindung erhält man sehr leicht, schon durch Erhitzen mit Alkohol, Abdestillieren des Überschusses und Versetzen des Rückstandes mit Äther eine Äthylesterverbindung, welche Krystalläther enthält und im getrockneten Zustand der Formel

$$Fe_4O(OH)(C_7H_4BrO_3)_8(C_7H_4BrO_3C_2H_5)$$

entspricht.

1. 0·3256*g* Substanz wogen nach dem Trocknen bei 100° noch 0·2768*g* und diese gaben bei der Verbrennung 0·3564*g* CO_2 und 0·0564*g* H_2O.
2. 0·3732*g* hatten nach dem Trocknen bei 100° noch ein Gewicht von 0·3056*g* und diese lieferten 0·3912*g* CO_2 und 0·0552*g* H_2O.
3. 0·2394*g* der trockenen Krystalle gaben 0·0348*g* Fe_2O_3.
4. Aus 0·8644*g* der getrockneten Substanz wurden bei der Äthoxylbestimmung 0·1232*g* AgJ erhalten.

Daraus läßt sich in 100 Teilen berechnen:

	Gefunden				Die Formel $Fe_4O(OH)(C_7H_4BrO_3)_8(C_7H_4BrO_3C_2H_5)$ ergibt
	1	2	3	4	
C	34·94	34·91	—	—	35·03
H	2·26	2·01	—	—	1·86
Fe_2O_3.	—	—	14·54	—	14·35
C_2H_5 .	—	—	—	1·76	1·30

Die gefundene Gewichtsabnahme beim Trocknen beträgt 14·99%, beziehungsweise 18·11%. Für 6 Moleküle berechnet sich ein Verlust von 16·64%.

Arbeitet man bei der Fällung des bromsalicylsauren Natriums durch Eisenchlorid bei Zimmerwärme, so erhält man auf die gleiche Weise wie dort die der Verbindung I entsprechende Bromsalicylsäure-Ferriverbindung in Form eines dunkelvioletten krystallinischen Niederschlages. Indessen stimmen die Analysenergebnisse besser auf die Formel

$$Fe(OH)(C_7H_4BrO_3)_2 + {}^1/_2 H_2O$$

als auf eine ein ganzes Molekül Wasser enthaltende.

1. 0·3556*g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4298*g* CO_2 und 0·0690*g* H_2O.
2. Aus 0·2652*g* des getrockneten Produkts wurden 0·0416*g* Fe_2O_3 erhalten.
3. 0·3300*g* des getrockneten Krystallpulvers gaben 0·4010*g* CO_2 und 0·0640*g* H_2O.
4. 0·4112*g* lieferten 0·4934*g* CO_2 und 0·0792*g* H_2O.

Das heißt in 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $Fe(OH)(C_7H_4BrO_3)_2 + {}^1/_2 H_2O$
	1	2	3	4	
C	32·96	—	33·14	32·73	32·69
H	2·16	—	2·15	2·14	1·96
Fe_2O_3	—	15·69	—	—	15·54

Die gleiche Verbindung wird auch erhalten, wenn man die heiß gefällte durch längere Digestion mit Wasser umwandelt, wie das bei den Salicylsäureverbindungen beschrieben ist.

Es schien zum Zwecke des Vergleiches wichtig zu versuchen, ob sich auch mit einer der anderen Oxybenzoesäuren analog zusammengesetzte Verbindungen erhalten ließen. Ich wählte dazu die *p*-Oxybenzoesäure.

Wurde *p*-oxybenzoesaures Natrium bei Zimmerwärme mit überschüssiger Eisenchloridlösung gefällt, so entstand eine lederbraune, zunächst unter dem Mikroskop amorph aussehende Fällung, die nach 2 Tagen schön krystallisiert war und gelbbraune Prismen neben farblosen zeigte. Die Flüssigkeit war rotgelb. Nach dem Absaugen und Auswaschen der Krystalle wurde durch Äther die beigemengte *p*-Oxybenzoesäure entfernt. Die zurückbleibende Substanz ist kaum löslich in Äther, Chloroform, Petroleumäther, Benzin, Benzol, wenig löslich in Wasser,

ziemlich leicht mit rotgelber Farbe in Weingeist und Aceton. Aus der alkoholischen Lösung wird die Verbindung durch Äther in amorpher Form wieder ausgefällt. Beim Verdunsten hinterbleibt sie als brauner Firnis ohne Zeichen von Krystallisation. Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung ergab die Formel $Fe(OH)(C_7H_5O_3)_2+H_2O$, also genau wie die Verbindung I der Salicylsäure.

1. 0·3382*g* bei 100° getrocknet gaben 0·5696*g* CO_2, 0·1040*g* H_2O und 0·0735*g* Fe_2O_3.
2. 0·3050*g* lieferten 0·5162*g* CO_2, 0·0954*g* H_2O und 0·0672*g* Fe_2O_3.

Also in 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $FeOH(C_7H_5O_3)_2+H_2O$
	1	2	
C	46·37	46·13	46·03
H	3·45	3·48	3·60
Fe_2O_3	21·94	22·03	21·89

Dieser Gleichheit in der Zusammensetzung stehen aber nennenswerte Verschiedenheiten in den Eigenschaften gegenüber: die braune Farbe und die Löslichkeit in Weingeist und Aceton. Außerdem gelang es nicht, durch Erhitzen mit *p*-Oxybenzoesäure das Analogon der Verbindung II daraus zu gegewinnen.

Nachdem es so geglückt war, wohlcharakterisierte Verbindungen der Salicylsäure und einer substituierten Salicylsäure mit dem dreiwertigen Eisen darzustellen, für welche eine Bindung der Ferriatome durch die Phenolgruppe zum mindesten wahrscheinlich ist, schien es auch möglich und des Versuches wert, eine Verbindung des Salicylaldehyds mit Eisen zu fassen, wo eine derartige Bindung angenommen werden muß, wenn man nicht tiefgreifende Änderungen im Molekül voraussetzen will.

Salicylaldehyd wurde mit der einem Molekül entsprechenden Menge von zehnprozentiger Kalilauge in Lösung gebracht und zu dieser Flüssigkeit so lange starke Eisenchloridlösung hinzugefügt, bis die zuerst braune Farbe in Violett umschlug. Dabei bildet sich eine teigartige, dunkelbraune, amorphe Fällung, von der die wässerige Lösung abgegossen wurde. Nach dem

Waschen mit wenig Wasser wurde der Rückstand, der kräftig nach Salicylaldehyd roch, mit wenig Xylol übergossen, dadurch ein beträchtlicher Teil in Lösung gebracht und vom Reste durch Absaugen getrennt. Nach dem Verdunsten des größten Teils des Xylols hinterblieb ein dunkelbraunes Öl, aus dem sich wohlausgebildete dunkelbraune, fast schwarze, prismatische Krystalle bildeten.

Der in Xylol nicht lösliche Rückstand löste sich namentlich beim Erwärmen leicht und fast vollständig in Salicylaldehyd auf und das so erhaltene Öl gab noch eine weitere Krystallisation der eben erwähnten Verbindung.

Die Krystalle wurden durch Absaugen, scharfes Abpressen und vorsichtiges Waschen mit Xylol von der Mutterlauge befreit und gaben bei der Verbrennung Zahlen, die genau für die Formel $Fe(C_7H_5O_2)_3$ stimmten.

1. 0·2478*g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·5470*g* CO_2, 0·0831*g* H_2O und 0·0469*g* Fe_2O_3.
2. 0·3340*g* lieferten 0·7344*g* CO_2 und 0·1114*g* H_2O.

Das heißt in 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $Fe(C_7H_5O_2)_3$
	1	2	
C	60·24	59·97	60·14
H	3·73	3·71	3·62
Fe_2O_3	18·93	—	19·07

Die Verbindung löst sich leicht in Chloroform zu einer dunkelrotbraunen, wie Brom aussehenden Flüssigkeit. In Xylol ist sie teilweise löslich, ein Rest jedoch bleibt infolge einer Zersetzung ungelöst. Hat man aber dem Xylol Salicylaldehyd hinzugefügt, dann vermag es die Krystalle ohne Rückstand aufzunehmen. Alkohol bewirkt Zersetzung unter Abspaltung von Aldehyd. Wasser löst zuerst nichts, wird aber bei längerer Einwirkung durch Eisenhydroxyd bräunlich getrübt und färbt sich blaßviolett. Es scheint also ebenfalls zersetzend zu wirken. Eine wässerige Lösung von Eisenchlorid färbt sich langsam schmutzigviolett.

Die krystallisierte Salicylaldehyd-Ferriverbindung dürfte somit nicht identisch sein mit der, welche in wässeriger Lösung

bei Gegenwart von Eisenchlorid die violette Färbung bedingt, jedoch gelang es bisher nicht, eine andere darzustellen.

Zusammenfassung.

Es wurden zwei krystallisierte Verbindungen der Salicylsäure mit dreiwertigem Eisen auf verschiedenen Wegen dargestellt und analysiert:

$Fe(OH)(C_7H_5O_3)_2 + H_2O$, Verbindung I und
$Fe_4O(OH)(C_7H_5O_3)_9$, Verbindung II.

Beide sind durch einfache Vorgänge ineinander überführbar. Die erste, Verbindung I, ist in Wasser und verdünnten Ferrichloridlösungen mit violetter Farbe löslich und daher für die Salicylsäurereaktion in Anspruch zu nehmen.

Ganz analoge Verbindungen wurden mittels 5-Bromsalicylsäure dargestellt und untersucht.

p-Oxybenzoesäure gibt zwar eine der ersten Salicylsäureverbindung in der Formel, jedoch nicht in allen Eigenschaften entsprechende, aber keine der zweiten ähnliche Verbindung.

Die nach dem Verfahren von Hantzsch und Desch gewonnenen Eisen-Salicylsäureverbindungen gehören nach ihren Eigenschaften zur Verbindung II.

Was die Konstitution dieser Verbindungen anlangt, so widerspricht keine der neu beobachteten Tatsachen der von Hantzsch und Desch vertretenen und teilweise auch von Konowaloff angenommenen Ansicht, daß die Ferriatome darin durch Vermittlung der Phenolgruppen mit den Säuremolekülen verknüpft sind und die so entstehenden Verbindungen sehr wenig elektrolytisch dissoziiert, daher eigenartig gefärbt sind. Hydrolyse findet jedoch statt. Es konnten vielmehr zu den von Hantzsch und Desch beigebrachten Gründen für diese Auffassung einige neue hinzugefügt werden.

So kann wenigstens die Bindung des Salicylsäureäthylesters bei der Entstehung der Verbindung

$$Fe_4O(OH)(C_7H_5O_3)_8(C_7H_4O_3C_2H_5)$$

aus der Verbindung I kaum anders als durch die Phenolgruppe erfolgt sein.

Auch die Leichtigkeit, mit der die Verbindung II und die analoge der Bromsalicylsäure eine Äthylgruppe aufnimmt, spricht für das Vorhandensein freier Carboxylgruppen.

Die komplexe Natur dieser Verbindung II wird auch durch die Unmöglichkeit erwiesen, aus ihrer alkoholischen Lösung durch Silbernitrat Silbersalicylat zu fällen, was bei Natriumsalicylat ohneweiters gelingt. Die Salicylsäure ist also darin »maskiert«, wie etwa die Schwefelsäure im grünen Chromsulfat.

Endlich zeigt die Bildung einer gut krystallisierten, wenn auch leicht zersetzlichen Verbindung von Ferrieisen mit Salicylaldehyd von der Formel $Fe(C_7H_5O_2)_3$, daß eine Verknüpfung der Ferriatome durch die Phenolgruppe sehr gut möglich ist, denn gerade hier ist eine andersartige Bindung wohl ausgeschlossen.

Über die Nitrierung der Opiansäureester und Abkömmlinge der Nitroopiansäure

von

Rud. Wegscheider, k. M. k. Akad., **Noe L. Müller** und **Eduard Chiari.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juni 1908.)

I. Einleitung.[1]

Die Veresterung der Nitroopiansäure bietet manches Auffällige. Der der ψ-Form entsprechende Methylester ist leicht erhältlich,[2] hat aber unerwarteterweise einen Schmelzpunkt (180° nach Fink, 182° nach v. Rušnov[3]), der höher liegt als der der freien Säure. Eine Aufklärung für diese Erscheinung hat sich bisher nicht gefunden; vielmehr haben die Versuche v. Kuśy's[4] gezeigt, daß er in Lösung das normale Molekelgewicht hat. Der normale Methylester konnte von v. Kuśy[5] durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz und dann auch von H. Meyer[6] mittels Diazomethan dargestellt werden. Doch mißlingt seine Darstellung leicht, wie aus den Beobachtungen von Fink, ferner insbesondere aus den Angaben von H. Meyer und einigen im folgenden mitzuteilenden Versuchen hervorgeht. Von den Äthylestern der Nitroopiansäure

---

1 Von Rud. Wegscheider.

2 Fink, Über Kondensationsprodukte aus *o*-Aldehydosäureamiden. Diss., Berlin 1895, p. 39; Ber. der Deutschen chem. Ges., *31*, 924 (1898).

3 Monatshefte für Chemie, *24*, 797 (1903).

4 Monatshefte für Chemie, *24*, 800 (1903).

5 Monatshefte für Chemie, *24*, 801 (1903).

6 Monatshefte für Chemie, *26*, 1298 (1905).

ist nur einer bekannt,[1] dessen Schmelzpunkt (96°) nichts Auffälliges bietet und dessen Konstitution unsicher ist, da die Darstellung eines isomeren Äthylesters bisher nicht gelang.

Bei dieser Sachlage war es nicht ohne Interesse, die Darstellung der Nitroopiansäureester durch Nitrierung der Opiansäureester zu versuchen. Man konnte hoffen, durch Überführung der Opiansäuremethylester in die zugehörigen Nitroopiansäuremethylester die Konstitutionsformeln zu sichern und durch Nitrierung der Opiansäureäthylester zur Ermittlung der Konstitution des bekannten und zur Darstellung des unbekannten Nitroopiansäureäthylesters zu gelangen.

Es hat sich gezeigt, daß die Opiansäure-ψ-ester in die Nitroopiansäure-ψ-ester übergeführt werden können. Dagegen gelang es nicht, von den Opiansäure-*n*-estern zu den Nitroopiansäure-*n*-estern zu gelangen. Demgemäß haben die Versuche weder zu einer neuen Darstellung des Nitroopiansäure-*n*-methylesters noch zur Auffindung eines zweiten Nitroopiansäureäthylesters geführt. Wohl aber machen sie für den bekannten Äthylester die Formel eines ψ-Esters wahrscheinlich und sind geeignet, die Formeln der Opiansäureester und Nitroopiansäuremethylester zu stützen.

Wenn zunächst von anderen Produkten abgesehen wird, so lieferten beide **Opiansäuremethylester** bei der Nitrierung denselben, und zwar den Nitroopiansäure-ψ-methylester; es muß daher in einem Falle Umlagerung eintreten. Wie später dargelegt wird, kann mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß der normale Opiansäureester der Umlagerung unterliegt. Dieses Versuchsergebnis steht also mit den bisher angenommenen Formeln der Ester nicht im Widerspruch.

Bemerkenswerter ist das verschiedene Verhalten der beiden Opiansäuremethylester gegen Acetylnitrat. Der ψ-Ester wurde hierdurch fast vollständig in den ψ-Ester der Nitroopiansäure übergeführt, während der *n*-Ester ziemlich wenig von diesem Ester, dagegen unter geeigneten Bedingungen als Haupt-

---

[1] Prinz, Journal für prakt. Chemie, N. F., *24*, 358 (1881); v. Kuśy, Monatshefte für Chemie, *24*, 802 (1903).

produkt einen Körper liefert, dessen Formel einer Anlagerung von Essigsäureanhydrid an Nitroopiansäureester entspricht (Diacetat des Nitroopiansäuremethylesters). Diesem Körper können zwei Formeln zukommen:

I. $C_6H(NO_2)(OCH_3)_2(CO—O—COCH_3)[CH(OCH_3)(OCOCH_3)]$

und

II. $C_6H(NO_2)(OCH_3)_2(COOCH_3)[CH(O—COCH_3)_2]$.

Für die Formel I scheint bei oberflächlicher Betrachtung zu sprechen, daß der Körper durch Natriummethylat oder Chlorwasserstoff in methylalkoholischer Lösung in Nitroopiansäure-ψ-methylester verwandelt wird. Trotzdem ist diese Formel auszuschließen. Nach ihr wäre der Körper ein Säureanhydrid. Mit dieser Annahme ist die Langsamkeit seiner Reaktion mit heißem Wasser immerhin vereinbar, aber nicht wohl seine geringe Angreifbarkeit durch heiße 0·1 n. Kalilauge und noch weniger seine Beständigkeit gegen reinen Methylalkohol.[1] Diese Eigenschaften sind dagegen mit Formel II wohl vereinbar. Die Beständigkeit gegen reinen Methylalkohol ist mit ihr verträglich und die Widerstandsfähigkeit gegen Kali findet z. B. in dem Verhalten der Diacetate des Salicylaldehyds und seiner Äther[2] eine Analogie. Die Bildung des Nitroopiansäure-ψ-methylesters aus dem Diacetat ist, wie sich aus den Versuchen ergibt, eine durch Natriummethylat oder Chlorwasserstoff katalytisch beschleunigte Reaktion des Methylalkohols. Unter Annahme der Formel II für das Diacetat kann sie so gedeutet werden, daß die Acetylgruppen durch Methylgruppen verdrängt werden, worauf unter Bildung des Laktonringes $(CH_3)_2O$ abgespalten wird. Für diese Auffassung spricht auch eine in der Äthylreihe gemachte Beobachtung.

Die Bildung des Diacetats von der Formel II ist ein weiterer Beweis dafür, daß der normale Opiansäureester wirklich die ihm zugeschriebene Formel mit unveränderter Aldehydgruppe hat, da die tautomere Form eine Anlagerung von

---

[1] Vgl. Autenrieth, Ber. der Deutschen chem. Ges., *20*, 3190, 3191 (1887).

[2] Perkin, Ann. Chem. Pharm., *146*, 371 (1868).

Essigsäureanhydrid gemäß Formel II nicht zuläßt. Anderseits ist die glatte Überführung des Opiansäure-ψ-esters in den Nitroopiansäure-ψ-ester ein neuer Beweis für die Konstitution des letzteren.

Was die **Äthylester** betrifft, so findet die bisher angenommene Konstitution der Opiansäureester eine weitere Stütze dadurch, daß auch der normale Äthylester in ein Diacetat überführbar ist. Hierbei wurde beobachtet, daß das Rohprodukt der Einwirkung von Acetylnitrat auf den Ester durch Methylalkohol in Nitroopiansäure-ψ-methylester verwandelt wird. Hierin liegt ein wichtiger Grund dafür, die Bildung der ψ-Ester aus den Diacetaten nicht als Beweis für die Formel I der Diacetate zu betrachten, sondern sie unter Annahme der Formel II zu deuten.

Hinsichtlich der Bildung von Nitroopiansäureäthylestern durch Nitrierung ist zu bemerken, daß der Opiansäure-ψ-ester recht glatt in den bekannten Nitroopiansäureäthylester überführbar ist (durch Acetylnitrat oder Salpetersäure). Dagegen konnte aus dem normalen Opiansäureester durch Salpetersäure überhaupt kein Nitroopiansäureester erhalten werden.

Hierdurch wird es wahrscheinlich, daß der bekannte Nitroopiansäureäthylester trotz seines niederen Schmelzpunktes[1] die Konstitution eines ψ-Esters

$$C_6H(NO_2)(OCH_3)_2\begin{cases}CH(OC_2H_5)\\ O\\ CO\end{cases}$$

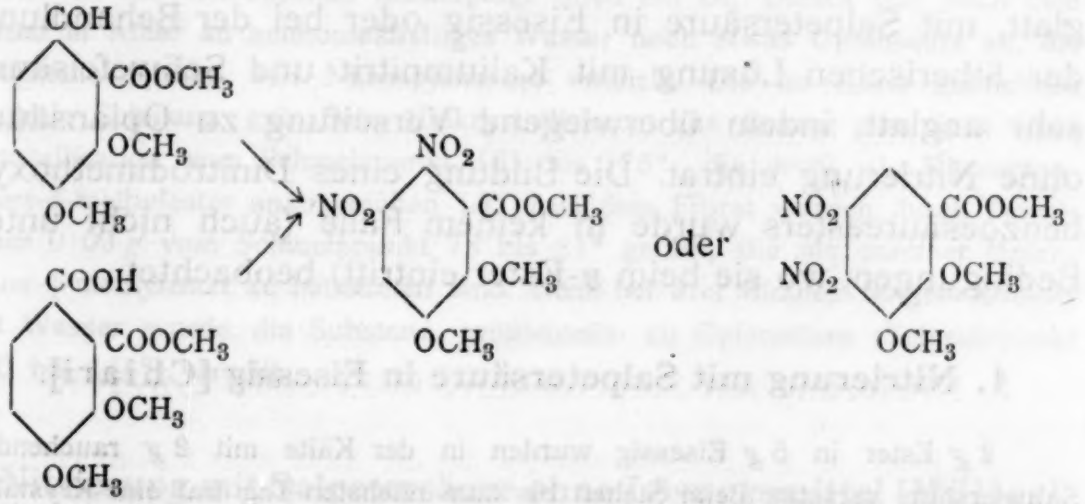
besitzt. Sind die früher mitgeteilten Annahmen über die Konstitution der Diacetate und den Mechanismus ihrer Umwandlung in ψ-Ester richtig, so kann auch seine Bildung aus dem Diacetat durch Natriumäthylat in alkoholischer Lösung als Beweis für die ψ-Formel betrachtet werden. Endlich kann vielleicht in gleichem Sinne die Beobachtung von Prinz über seine Verseifbarkeit durch Wasser verwertet werden.[2]

---

[1] Vgl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *24*, 794 (1903).

[2] Vgl. jedoch dazu Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *24*, 793 (1903).

Hervorzuheben ist noch die Beobachtung, daß die normalen Ester der Opiansäure durch energische Nitrierung in die Ester einer **Dinitrodimethoxybenzoesäure** übergeführt werden können, die ψ-Ester unter ähnlichen Bedingungen dagegen nicht. Die Bildung dieser Ester erfolgt wohl durch Oxydation der Aldehydgruppe und nachfolgende Abspaltung von Kohlendioxyd. Daher können diese Versuchsergebnisse als eine weitere Bestätigung der Formeln der Opiansäureester aufgefaßt werden. Denn die ψ-Ester lassen im Gegensatze zu den *n*-Estern leichte Oxydierbarkeit nicht erwarten[1] und müssen daher auch gegen die Umwandlung in Dinitrodimethoxybenzoesäureester widerstandsfähiger sein. Der Methylester dieser Säure ist von Wegscheider und Strauch[2] auch durch Nitrierung der Hemipin-*a*-methylestersäure dargestellt worden. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Dinitrodimethoxybenzoesäure ein Abkömmling der 2, 3-Dimethoxybenzoesäure ist:



Wegscheider und Strauch haben daher die Säure als (5, 6)- oder (4, 5)-Dinitro-(2, 3)-dimethoxybenzoesäure bezeichnet. Die eine Nitrogruppe darf wohl in derselben Stellung (5) angenommen werden wie in der Nitroopiansäure und Nitrohemipinsäure, während die zweite entweder das andere Wasserstoffatom (4) ersetzt oder die Carboxylgruppe (6) verdrängt haben muß.

---

[1] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *23*, 371 (1902).

[2] Siehe die vor kurzem an dieser Stelle erschienene Mitteilung: Über die Isomerie der Nitrohemipinestersäuren.

Die Aufgabe der **Nitrierung leicht verseifbarer Ester** unter möglichster Vermeidung der Verseifung läßt sich, wie aus den im folgenden mitgeteilten Versuchen hervorgeht, am besten durch Anwendung sehr energischer Nitrierungsmittel (Acetylnitrat, Salpetersäure in Schwefelsäure oder auch ohne Lösungsmittel) lösen. Bei Anwendung der milderen Nitrierungsmittel Salpetersäure in Eisessig, Kaliumnitrit und verdünnte Schwefelsäure, Äthylnitrat trat weitergehende Verseifung ein. Stickstoffpentoxyd und Benzoylnitrat haben sich dem Opiansäure-*n*-methylester gegenüber auffallenderweise als schwache Nitrierungsmittel erwiesen; vom Benzoylnitrat läßt sich auch sagen, daß es nur in geringem Maße verseifend gewirkt hat.

II. Nitrierung des Opiansäure-ψ-methylesters.[1]

Die Nitrierung führte in allen Fällen zum Nitroopiansäure-ψ-methylester (Schmelzpunkt 182°), und zwar mit Acetylnitrat glatt, mit Salpetersäure ohne Lösungsmittel bei 50° ziemlich glatt, mit Salpetersäure in Eisessig oder bei der Behandlung der ätherischen Lösung mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure sehr unglatt, indem überwiegend Verseifung zu Opiansäure ohne Nitrierung eintrat. Die Bildung eines Dinitrodimethoxybenzoesäureesters wurde in keinem Falle (auch nicht unter Bedingungen, wo sie beim *n*-Ester eintritt) beobachtet.

1. Nitrierung mit Salpetersäure in Eisessig [Chiari].

2 *g* Ester in 5 *g* Eisessig wurden in der Kälte mit 2 *g* rauchender Salpetersäure versetzt. Beim Stehen bis zum nächsten Tag trat eine Krystallisation auf, die durch Fällung mit Wasser noch erheblich vermehrt wurde. Die Fällung (1·10 *g*) wurde mit Benzol ausgekocht. Sowohl das ungelöst Gebliebene als auch die beim Erkalten der Benzollösung erhaltene Krystallisation (zusammen 0·85 *g*) bestanden aus Opiansäure, die roh bei 141 bis 144°, nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 143 bis 145° schmolz, stickstofffrei war und durch den Mischschmelzpunkt identifiziert wurde. Die benzolische Mutterlauge enthielt noch 0·12 *g* Substanz vom Schmelzpunkt 125 bis 144°; beim Verreiben mit sehr verdünntem Ammoniak blieben 0·06 *g*

---

[1] Die beiden ψ-Ester der Opiansäure wurden nach Liebermann und Kleemann (Ber. der Deutschen chem. Ges., *20*, 881 [1887]) dargestellt.

ungelöst, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 179 bis 181° schmolzen und durch den Mischschmelzpunkt als Nitroopiansäure-ψ-methylester erkannt wurden.

Das Filtrat von der durch Wasser erzeugten Fällung enthielt nur sehr geringe Mengen neutraler Substanz (Schmelzpunkt 154 bis 156°), die durch Ausäthern gewonnen und durch Schütteln der ätherischen Lösung mit sehr verdünntem Ammoniak von sauren Substanzen (Opiansäure und Nitroopiansäure?) befreit wurden.

2. Nitrierung mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure [Chiari].

Um die Verseifung einzudämmen, wurde einem weiteren Versuche die Vorschrift von Goldschmiedt[1] für die Nitrierung des Pyrens zugrunde gelegt, aber ohne den gewünschten Erfolg.

2 *g* Ester wurden in 100 *g* Äther gelöst und die Lösung über eine konzentrierte wässerige Lösung von Kaliumnitrit geschichtet, dann langsam stark verdünnte Schwefelsäure einfließen gelassen. Das Gemisch blieb drei Tage stehen. Die ätherische Schicht, welche fast die ganze organische Substanz enthielt, wurde abgedampft. Beim Behandeln des Rückstandes mit Benzol erhielt man zuerst freie Opiansäure, die teils ungelöst blieb, teils auskrystallisierte. In der benzolischen Mutterlauge blieb ein Öl. Dieses gab nach dem Lösen in Äther an ammoniakhaltiges Wasser noch etwas Opiansäure ab, die höchstens Spuren von Nitroopiansäure enthielt. Die im Äther gebliebene neutrale Substanz gab beim Umkrystallisieren aus Benzol eine Spur einer Krystallisation vom Schmelzpunkt 165 bis 175°, die wohl als Nitroopiansäure-ψ-methylester anzusprechen ist. Aus dem Filtrat wurden durch Petroläther 0·09 *g* vom Schmelzpunkt 78 bis 81° gefällt, die als unreiner Opiansäure-ψ-methylester zu betrachten sind. Denn bei drei Minuten langem Kochen mit Wasser wurde die Substanz größtenteils zu Opiansäure (Schmelzpunkt 140 bis 144°) verseift.

3. Nitrierung mit Salpetersäure ohne Lösungsmittel [Müller].

1 *g* Ester wurde bei 50° langsam in 5 *g* rauchende Salpetersäure eingetragen. Als alles gelöst war, wurde in 100 cm^3 Wasser gegossen. Hierbei fielen 0·85 *g* Nitroopiansäure-ψ-methylester vom Schmelzpunkt 178° als voluminöse weiße Masse aus, die durch den Mischschmelzpunkt (179 bis 180°) identifiziert wurden. Aus dem Filtrat wurden 0·07 *g* Nitroopiansäure isoliert.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *2*, 580 (1881).

Unter diesen Bedingungen gibt Opiansäure-*n*-methylester bereits beträchtliche Mengen von Dinitrodimethoxybenzoesäureester. Um zu sehen, ob der ψ-Ester einer ähnlichen Umsetzung fähig ist, wurde 1 *g* davon bei 80° in 5 *g* rauchende Salpetersäure eingetragen. Nach dem Eintragen trat Aufbrausen ein. Beim Eingießen in Wasser schieden sich 0·61 *g* Nitroopiansäure-ψ-methylester (Schmelzpunkt 175°) ab; die Mutterlauge gab 0·40 *g* Nitroopiansäure. Somit ist die verschiedene Widerstandsfähigkeit der beiden Opiansäuremethylester gegen Salpetersäure bei höherer Temperatur außer Zweifel.

4. Nitrierung mit Salpetersäure und Schwefelsäure [Müller].

Als 1 *g* Ester in ein Gemisch von 5 *g* rauchender Salpetersäure und 5 *g* konzentrierter Schwefelsäure bei 20° eingetragen wurden, löste sich der Ester unter Aufbrausen. Nach einer Minute trat starkes Aufkochen ein. Hierbei wurde die organische Substanz fast völlig zerstört. Denn beim Eintragen in Wasser wurde nur eine geringe Menge einer Schmiere abgeschieden. Die wässerige Lösung gab an Äther fast nichts ab. Mit Barythydrat neutralisiert, gab sie reines Bariumsulfat und eine Lösung, die sich beim Erhitzen des Abdampfrückstandes als fast frei von organischer Substanz erwies.

5. Nitrierung mit Acetylnitrat [Müller].

Als Acetylnitrat wurde hier und im folgenden das nach der Vorschrift von A. Pictet und Khotinsky[1] durch Eintragen von Stickstoffpentoxyd in die gleiche Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid erhaltene Rohprodukt verwendet. Das Stickstoffpentoxyd wurde im wesentlichen nach Berthelot durch vorsichtiges Destillieren eines Gemisches gleicher Teile absoluter Salpetersäure und Phosphorpentoxyd aus einer Retorte bei 50 bis 60° gewonnen; Ausbeute aus 10 *g* HNO_3 5½ *g* N_2O_5.

Eine übersättigte Lösung von 8 *g* Ester in möglichst wenig Tetrachlorkohlenstoff, die durch Auflösen in der Hitze und Abkühlen bereitet war, wurde bei Zimmertemperatur mit 12 *g* Acetylnitrat versetzt und zwei Stunden stehen gelassen. Das Reaktionsgemisch erstarrte zu einem Brei, der mit Wasser gewaschen wurde. Die wässerige Lösung gab beim Eindampfen 0·5 *g* unreine Nitroopiansäure (Schmelzpunkt 151 bis 153°, Mischschmelzpunkt mit reiner Nitroopiansäure 158 bis 162°).

---

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., *40*, 1163 (1907).

Die Hauptmenge (9 *g*) blieb in Wasser ungelöst und erwies sich als Nitroopiansäure-ψ-methylester (Schmelzpunkt 176 bis 177°, Mischschmelzpunkt 178 bis 179°).

III. Nitrierung des Opiansäure-ψ-äthylesters.

Der Opiansäure-ψ-äthylester gibt bei der Nitrierung den bekannten Nitroopiansäureäthylester, und zwar mit Acetylnitrat oder Salpetersäure ohne Lösungsmittel recht glatt, mit Salpetersäure in Eisessig dagegen in schlechter Ausbeute, da großenteils Verseifung eintrat. Die Nitrierung durch Salpetersäure verläuft bei energischer Einwirkung (höhere Temperatur, Vermeidung eines Lösungsmittels) glatter (unter geringerer Verseifung) als bei gelinder. Äthylnitrat erwies sich als ungeeignet, da hauptsächlich Verseifung ohne Nitrierung eintrat Weitergehende Nitrierung unter Oxydation und Kohlendioxydabspaltung wurde in keinem Falle beobachtet.

1. Nitrierung mit Äthylnitrat [Chiari].

2·5 *g* Ester, in möglichst wenig Äthylalkohol gelöst, wurden in der Kälte mit 20 *g* destillierten Äthylnitrats versetzt. Da nach eintägigem Stehen keine Veränderung bemerkbar war, wurde fünf Minuten am Wasserbade gekocht. Nach dem Erkalten wurden durch Wasser 0·8 *g* vom Schmelzpunkt 89 bis 92° gefällt, die stickstofffrei waren. Bei der Verseifung wurde in der Hauptsache Opiansäure erhalten, die durch den Mischschmelzpunkt identifiziert wurde, und daneben eine Spur einer Säure, die die Eisen- und Bleireaktion der Hemipinsäure gab.

Das Filtrat wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung mit ammoniakhaltigem Wasser geschüttelt. Im Äther blieben 0·2 *g* einer neutralen Substanz vom Schmelzpunkt 80 bis 85°; sie war ein Gemisch, da ihr Verseifungsprodukt den Schmelzpunkt 95 bis 113° zeigte. Aus der ammoniakalischen Lösung wurde durch Ansäuern und Ausäthern eine stickstoffhaltige Säure vom Schmelzpunkt 130 bis 168° (wohl ein Gemisch von Opiansäure und Nitroopiansäure) genommen. Das Äthylnitrat hat also immerhin in geringem Maße nitrierend gewirkt.

2. Nitrierung mit Salpetersäure in Eisessig [Chiari].

4 *g* Ester wurden unter möglichst geringem Erwärmen in 8 *g* Eisessig gelöst und unter Eiskühlung mit 4 *g* rauchender Salpetersäure versetzt. Da keine Ausscheidung eintrat, wurde

ohne Kühlung mit Wasser gefällt und die Fällung mit ammoniakhaltigem Wasser verrieben. Das in Ammoniak Unlösliche (0·5 *g*, Schmelzpunkt 79 bis 94°) war stickstoffhaltig. Beim Umkrystallisieren aus Benzol gab es eine Krystallisation vom Schmelzpunkt 92 bis 94°, die sich als der bekannte Nitroopiansäureäthylester erwies, da sie mit dieser Substanz keine Schmelzpunktserniedrigung, mit Opiansäure-ψ-äthylester dagegen den Mischschmelzpunkt 59 bis 71° gab.

Das Filtrat von der Wasserfällung wurde erschöpfend ausgeäthert und die ätherische Lösung mit ammoniakhaltigem Wasser geschüttelt. Es zeigte sich jedoch hier und auch bei manchen anderen Versuchen, daß hierdurch keine vollständige Trennung der neutralen und sauren Substanzen erreicht wurde.[1] Dies hängt wohl mit der abnorm geringen elektrolytischen Dissoziation der Nitroopiansäure[2] zusammen. Das in Äther gelöst Gebliebene (1 *g*) bestand nämlich zum großen Teil aus Nitroopiansäure, von der beim Umkrystallisieren aus Benzol 0·3 *g* annähernd rein erhalten wurden. Die Identifizierung geschah durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Löslichkeit in verdünntem Ammoniak.

Die sämtlichen ammoniakalischen Lösungen gaben durch Ansäuern und Ausäthern 2·3 *g* Säuren, aus denen Opiansäure (Schmelzpunkt 144 bis 146°) und eine jedenfalls Nitroopiansäure enthaltende Fraktion vom Schmelzpunkt 141 bis 156° abgeschieden werden konnten.

Im wesentlichen das gleiche Ergebnis wurde auch erhalten, als bei Anwendung der gleichen Mengenverhältnisse das Reaktionsgemisch sechs Stunden stehen gelassen und dann unter Kühlung mit Wasser gefällt wurde. Die Ausbeute an rohem Ester war etwa doppelt so groß als früher, aber er war unreiner (Schmelzpunkt 69 bis 74°). Nachdem Umkrystallisieren aus Benzol und aus Äther nicht zum Ziele geführt hatte, gelang es, mit Alkohol eine Fraktion vom Schmelzpunkt 89 bis 91° zu erhalten, die durch Mischschmelzpunkte mit Opiansäure-ψ-äthylester und Nitroopiansäureäthylester

---

[1] Das Verreiben der festen Substanzen mit ammoniakhaltigem Wasser gibt ein befriedigenderes Ergebnis, aber bisweilen auch keine vollständige Trennung.

[2] Wegscheider, Ber. der Deutschen chem. Ges., *36*, 1541 (1903); Monatshefte für Chemie, *26*, 1231 (1905); J. H. Süss, Monatshefte für Chemie, *26*, 1332 (1905).

sowie durch Verseifung zu Nitroopiansäure als der bekannte Nitroopiansäureäthylester erkannt wurde. Die sauren Anteile des Reaktionsproduktes bestanden entsprechend der längeren Dauer der Einwirkung überwiegend aus Nitroopiansäure.

3. Nitrierung mit Salpetersäure ohne Lösungsmittel [Müller].

1 *g* Ester wurde in 6 *g* rauchende Salpetersäure bei 50° C. langsam eingetragen. Nach dem Eingießen in 100 *cm*³ Wasser fielen 0·9 *g* fast reinen Nitroopiansäureäthylesters aus (Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 93 bis 94°).

Bei Zimmertemperatur verläuft die Nitrierung weniger glatt. Es wurden 5 *g* Ester stäubchenweise unter Wasserkühlung in 30 *cm*³ rauchende Salpetersäure eingetragen (geringe Erwärmung) und zehn Minuten stehen gelassen. Durch Eintragen in 300 *cm*³ Wasser wurden 2·7 bis 4 *g* einer bei 80 bis 85° schmelzenden Fällung erhalten, die auch freie Nitroopiansäure enthielt und erst durch wiederholte Reinigung mit ammoniakhaltigem Wasser, Fällung aus Benzol mit Petroläther und Umkrystallisieren aus Äther auf den Schmelzpunkt 93½ bis 94° gebracht werden konnte. Zur Identifizierung diente der Mischschmelzpunkt mit einer nach Prinz aus Nitroopiansäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff hergestellten Probe.

4. Nitrierung mit Acetylnitrat [Müller].

Beim Eintragen von 7 *g* Acetylnitrat in die Lösung von 5 *g* Ester in Tetrachlorkohlenstoff trat lebhafte Reaktion ein. Das Reaktionsgemisch wurde mit stark verdünnter Kalilauge gewaschen, dann der Tetrachlorkohlenstoff verdunstet und der Rückstand aus Benzol mit Petroläther fraktioniert gefällt. Er erwies sich als fast einheitlicher Nitroopiansäureäthylester (Schmelzpunkt 92 bis 94°, Mischschmelzpunkt mit dem bekannten Äthylester 93 bis 94°). Ausbeute 4·9 *g*.

IV. Nitrierung des Opiansäure-n-methylesters.

Der Ester wurde mit Phosphorpentachlorid dargestellt.[1]

[Müller:] Das viel teurere Thionylchlorid bietet in diesem Falle keinen Vorteil. Die Darstellung aus reinem Opiansäurechlorid[2] ist umständlicher. Ein Versuch, das Rohprodukt der Einwirkung von Thionylchlorid auf Opiansäure nach teilweisem Abdestillieren des Thionylchlorids auf Methylalkohol

---

[1] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *13*, 708 (1892).

[2] H. Meyer, Monatshefte für Chemie, *22*, 783 (1901).

einwirken zu lassen, führte zum ψ-Ester, völliges Abdestillieren des Thionylchlorids am Wasserbade zu Verharzung.

[Chiari:] Auch ein Darstellungsversuch mit Dimethylsulfat befriedigte nicht. 5 *g* Opiansäure wurden in wenig Wasser unter Zusatz von Kalilauge bis zur schwach alkalischen Reaktion gelöst, dann mit $2^1/_2$ *g* Dimethylsulfat unter öfterem Schütteln einen Tag stehen gelassen. Die entstandene Krystallisation wurde durch Benzol in freie Opiansäure und ihren wahren Ester zerlegt. Letztere schmolz nach neuerlichem Umkrystallisieren bei 79 bis 81° und erlitt durch *n*-Methylester anderer Herkunft keine Schmelzpunktserniedrigung; Ausbeute 1·27 *g*. Der Rest der Opiansäure war als freie Säure in der wässerigen Lösung enthalten.

Bei der Nitrierung des Opiansäure-*n*-methylesters gelang es nie mit Sicherheit, den Nitroopiansäure-*n*-methylester zu isolieren. Vielmehr wurden Nitroopiansäure-ψ-methylester, Nitroopiansäure und ein Dinitrodimethoxybenzoesäuremethylester erhalten.

Der Dinitroester entsteht als Hauptprodukt durch Salpeterschwefelsäure bei 0° und darüber (bei —17° nur in geringer Menge), in beträchtlicher Menge auch bei der Einwirkung von Salpetersäure ohne Lösungsmittel oder von Acetylnitrat in Tetrachlorkohlenstoff, wenn Erwärmung nicht vermieden wird, in geringer Menge wahrscheinlich bei der Nitrierung mit Salpetersäure in Eisessig in der Wärme.

Bei gelinderer Einwirkung entsteht der Nitroopiansäure-ψ-methylester; er wurde in sehr guter Ausbeute durch Salpeterschwefelsäure bei —17° erhalten, in kleinerer Menge bei der Nitrierung mit Salpetersäure allein oder Acetylnitrat unter Vermeidung stärkerer Erwärmung sowie wahrscheinlich bei der Einwirkung von Salpetersäure in Methylalkohol, von Stickstoffpentoxyd oder Benzoylnitrat in Tetrachlorkohlenstoff. Er entsteht wahrscheinlich durch Umlagerung vor und während der Nitrierung. Denn die Bildung von Opiansäure-ψ-Ester aus dem angewendeten *n*-Ester wurde für die Einwirkung von Salpetersäure in Methylalkohol bewiesen und für die Einwirkung von Benzoylnitrat wahrscheinlich gemacht. Diese Umlagerung kommt nicht unerwartet, da sie auch durch methylalkoholischen Chlorwasserstoff bewirkt wird.[1] Daß Nitroopiansäure-

[1] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *13*, 711 (1892).

n-methylester im Entstehungszustande sich noch viel leichter umlagert, geht daraus hervor, daß die Veresterung der Nitroopiansäure bei Reaktionen, die *n*-Ester liefern sollten, so leicht zum ψ-Ester führt.[1]

Die Nitrierung unter gleichzeitiger Verseifung macht sich insbesondere bei der Einwirkung von Salpetersäure (mit oder ohne Lösungsmittel) bemerkbar, so daß Nitroopiansäure das Hauptprodukt wird, wenn Erwärmung nicht vermieden wird, aber die Einwirkung für die Bildung des Dinitroesters doch nicht energisch genug ist.

Als schwache Nitrierungsmittel, die einen erheblichen Teil des Opiansäure-*n*-methylesters unverändert ließen, haben sich Salpetersäure in Eisessig oder Methylalkohol, Stickstoffpentoxyd und Benzoylnitrat erwiesen.

Bei der Einwirkung von Acetylnitrat oder Salpetersäure und Essigsäureanhydrid tritt außerdem Acetylierung ein unter Bildung des im nachfolgenden beschriebenen Diacetats des Nitroopiansäuremethylesters.

1. Nitrierung mit Salpetersäure in Eisessig [Chiari].

Die heiße Lösung von 4 *g* Opiansäure-*n*-methylester in Eisessig wurde mit 8 *g* rauchender Salpetersäure versetzt, erkalten gelassen, mit Wasser gefällt und die nach dem Abfiltrieren erhaltene Mutterlauge erschöpfend ausgeäthert. Behufs Trennung der neutralen und sauren Substanzen wurde dann die Fällung mit schwach ammoniakhaltigem Wasser verrieben, die ätherische Lösung mit ammoniakhaltigem Wasser geschüttelt.

Die neutralen Anteile betrugen nicht viel über 0·5 *g*. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol, beziehungsweise Fällung der benzolischen Lösung mit Petroläther konnte daraus eine Fraktion vom Schmelzpunkt 75 bis 79° gewonnen werden, welche mit Opiansäure-*n*-methylester den Mischschmelzpunkt 65 bis 71° gab. Wahrscheinlich lag der bei Anstellung dieses Versuches noch unbekannte Dinitrodimethoxybenzoesäureester vor.

Die sauren Substanzen wurden aus den ammoniakalischen Lösungen teils durch Ansäuern (2·3 *g*, Schmelzpunkt 157 bis 162°), teils durch Ausäthern der Mutterlauge (0·8 *g*, Schmelzpunkt 136 bis 157°) gewonnen. Sie bestanden wohl überwiegend aus Nitroopiansäure.

---

[1] Siehe die in der Einleitung erwähnten Arbeiten von Fink und H. Meyer sowie die im nachfolgenden mitgeteilten Versuche (Abschnitt VI, 3 und 4). Vgl. auch Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *28*, 88, 93 (1907).

Bei niedriger Temperatur bleibt der Opiansäureester großenteils unverändert. 9 *g* Ester, in 18 *g* Eisessig unter möglichst schwacher Erwärmung gelöst, wurden unter Eiskühlung mit 9 *g* rauchender Salpetersäure versetzt. Nachdem das Gemisch einen Tag bei Zimmertemperatur gestanden war, wurde wie früher aufgearbeitet. Das saure Produkt (1·3 *g*) zeigte den Schmelzpunkt 142 bis 157° und war wohl ein Gemisch von Opiansäure und Nitroopiansäure. Aus dem neutralen Reaktionsprodukt (7·5 *g*) wurden zunächst durch Umkrystallisieren aus Benzol und aus Äther 5 *g* unveränderten Opiansäure-*n*-methylesters zurückgewonnen, die durch den Mischschmelzpunkt identifiziert wurden. Auch die stickstoffhaltigen Nebenfraktionen (Schmelzpunkt zwischen 59 und 67°) bestanden großenteils aus demselben Stoffe. Nachdem Fällung aus Benzol durch Petroläther keine Reinigung erzielt hatte, konnte ihr Schmelzpunkt durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Methylalkohol und Äther auf 70° oder darüber gebracht werden; dieser Schmelzpunkt stieg etwas durch Beimischung von Opiansäure-*n*-methylester.

2. Nitrierung mit Salpetersäure in Methylalkohol.

1 *g* Substanz wurde in 1·25 cm^3 Methylalkohol gelöst und noch warm mit 1 cm^3 rauchender Salpetersäure versetzt, dann 10 Minuten im kochenden Wasserbad erwärmt, unter Kühlung in Wasser gegossen, ausgeäthert und die ätherische Lösung mit sehr verdünntem Ammoniak geschüttelt. Im Äther blieben 0·69 *g* vom Schmelzpunkt 68 bis 73°. Durch gebrochene Fällung aus Benzol mit Petroläther, aus Methylalkohol mit Wasser sowie durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol und aus Äther, wobei öfters nebeneinander wohlausgebildete Krystalle von Opiansäure-*n*-methylester und feine Nadeln von Opiansäure-ψ-methylester entstanden, die durch Auslesen getrennt wurden, gelang es, 0·13 *g* Opiansäure-ψ-methylester und 0·20 *g* unveränderten *n*-Methylester zu isolieren, die beide durch Mischschmelzpunkte identifiziert wurden. Außerdem wurden niedriger (z. B. bei 63 bis 66°) oder unschärfer (z. B. bei 97 bis 112°) schmelzende Fraktionen, ferner eine kleine, bei 164 bis 166° schmelzende, in kalter verdünnter Kalilauge unlösliche, in Benzol leicht lösliche Fraktion erhalten, die jedenfalls unreiner Nitroopiansäure-ψ-methylester gewesen ist.

3. Nitrierung mit Salpetersäure ohne Lösungsmittel; Dinitrodimethoxybenzoesäuremethylester.

Beim Eintragen des Esters in rauchende Salpetersäure entsteht starke Wärmeentwicklung. Versuche, die unter Kühlung bei Zimmertemperatur (Chiari) oder bei 3 bis 10° (Müller) ausgeführt wurden, ergaben beträchtliche Mengen von freier Nitroopiansäure (Identifizierung durch den Mischschmelzpunkt), ferner bis 20% Nitroopiansäure-ψ-methylester[1] (Schmelzpunkt z. B. 165 bis 174°, Mischschmelzpunkt mit reinem ψ-Ester 168 bis 173°) und daneben stickstoffhaltige, niedrig (bei 67 bis 76° oder tiefer) schmelzende Neutralester, deren Reinigung wegen ihrer geringen Menge nicht gelang. Nur bei dem Chiarischen Versuche wurde eine Fraktion vom Schmelzpunkt 67 bis 76° isoliert, die mit Opiansäure-*n*-methylester den Mischschmelzpunkt 49 bis 57°, mit Nitroopiansäure-*n*-methylester dagegen keine Erniedrigung gab. Doch konnte bei anderen Versuchen diese Substanz nicht wiedererhalten werden.

Bei höherer Temperatur tritt Kohlendioxydabspaltung ein. Als 1 *g* Ester rasch in 6 cm^3 rauchende Salpetersäure eingetragen wurde, trat Erwärmung und andauernde Gasentwicklung ein. Nach fünf Minuten wurde in Wasser eingegossen und einige Stunden stehen gelassen, wobei 0·39 *g* eines neutralen Esters vom Schmelzpunkt 73½ bis 77° herausfielen. Die Mutterlauge enthielt neben wenig schmieriger Substanz Nitroopiansäure, die teils nach längerem Stehen sehr rein (Schmelzpunkt 169°) auskrystallisierte, teils in unreinerem Zustande durch Ausäthern gewonnen wurde (Gesamtausbeute roh 0·54 *g*, gereinigt 0·40 *g*; Identifizierung durch den Mischschmelzpunkt). Aus dem Neutralester konnte durch Umkrystallisieren aus Äther eine geringe Menge einer bei ungefähr 240° schmelzenden, in Äther schwer löslichen Substanz (Nitroopiansäureanhydrid?) entfernt werden. Der Schmelzpunkt des reinen Neutralesters (0·14 *g*) blieb bei 89 bis 90° konstant. Durch den Mischschmelzpunkt erwies er sich als identisch mit dem Dinitrodimethoxybenzoesäuremethylester, den H. Strauch

[1] Das Umkrystallisieren war ohne Anwendung von Methylalkohol erfolgt.

gleichzeitig durch Nitrierung der Hemipin-*a*-methylestersäure erhielt. Mit Opiansäure-*n*-methylester gibt er eine starke Schmelzpunktserniedrigung.

[Müller:] Ungefähr dasselbe Ergebnis wurde auch erhalten, als 5 *g* normalen Opiansäureesters innerhalb drei Minuten in 30 *g* rauchende Salpetersäure, die in Wasser von 50° getaucht war, eingetragen, das Gemisch in 250 bis 700 cm^3 Wasser ausgegossen und, ohne die Klärung abzuwarten, sofort ausgeäthert wurde. Die Abtrennung der Nitroopiansäure geschah durch Schütteln der ätherischen Lösung mit ammoniakhaltigem Wasser oder durch Verreiben des Ätherrückstandes mit sehr verdünnter Kalilauge und nachfolgendem Auskochen des Neutralesters mit Wasser (Ausbeute aus 5 *g* Opiansäureester 0·87 bis 1·1 *g* ziemlich reine Substanz vom Schmelzpunkt 86 bis 87·5°). Der Ester gibt beim Kochen mit Wasser einen aromatischen Geruch und wird selbst nach vielstündigem Kochen dadurch so wenig verseift, daß keine Dinitrodimethoxybenzoesäure isoliert werden konnte; wohl aber trat merkliche Verharzung ein.

I. 0·1893 *g* gaben 0·2927 *g* CO_2 und 0·0559 *g* H_2O.

II. 0·1407 *g* Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung 0·3540 *g*, bei der nachfolgenden Methylimidbestimmung 0·0045 *g*, zusammen 0·3585 *g* AgJ.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_8N_2 = C_7HO_5N_2(OCH_3)_3$ C 41·94, H 3·52, OCH_3 32·53%; gefunden C 42·16, H 3·30, OCH_3 33·67%.

Die Verseifung durch Kochen mit Wasser unter tropfenweisem Zusatze von Kalilauge, Einengen der neutralen Lösung und Ansäuern gab eine zuerst harzig, dann krystallinisch ausfallende Säure vom Schmelzpunkt 182 bis 186°, welche mit der Säure aus dem Strauch'schen Ester keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

4. Nitrierung mit Salpetersäure in Schwefelsäure [Müller].

Es wurden vier Versuche ausgeführt, indem je 1 *g* fein verriebener Ester langsam (innerhalb 10 bis 15 Minuten) in ein Gemisch von 5 *g* Schwefelsäure und 5 *g* rauchender Salpetersäure eingetragen wurden, und zwar je ein Versuch bei

Zimmertemperatur und bei 0° und zwei bei —17°. Bei dem Zimmertemperaturversuch färbte sich das Gemisch rotbraun und erwärmte sich bis 40°, worauf sofort mit Wasser gekühlt wurde. In allen Fällen trat Lösung und Gasentwicklung ein (bei —17° jedoch nur schwach); nach erfolgter Lösung wurde sofort (nur beim Zimmertemperaturversuch 15 Minuten später) in Wasser gegossen.

Der bei 0° ausgeführte Versuch gab nach dem Eingießen in Wasser (150 cm^3) eine klebrige Fällung, die beim Umkrystallisieren aus Äther 0·81 *g* reinen Dinitrodimethoxybenzoesäuremethylester (Identifizierung durch den Mischschmelzpunkt) neben etwas Schmiere ergab. Der wässerigen Lösung entzog Äther 0·18 *g* Nitroopiansäure. Dies ist die beste Methode zur Umwandlung des Opiansäure-*n*-esters in Dinitrodimethoxybenzoesäureester.

Der Zimmertemperaturversuch ergab ebenfalls hauptsächlich Dinitrodimethoxybenzoesäureester, aber in schlechterer Ausbeute (0·7 *g* mit Kalilauge gewaschenes Rohprodukt).

Bei —17° trat die Bildung des Dinitrodimethoxybenzoesäureesters zurück; im übrigen verliefen die zwei anscheinend gleich ausgeführten Versuche etwas verschieden. Bei dem einen schieden sich nach dem Eingießen in Eiswasser nebeneinander Flocken von Nitroopiansäure-ψ-methylester (Schmelzpunkt ohne weitere Reinigung 171 bis 173°, Mischschmelzpunkt 176 bis 177°; 0·45 *g*) und ein anfangs schmieriger, dann erstarrender Körper ab, der durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol in Nitroopiansäure-ψ-ester (Schmelzpunkt 174°, 0·36 *g*) und Dinitroester (Schmelzpunkt 77 bis 85°, Mischschmelzpunkt 79 bis 86°; 0·13 *g*) zerlegt wurde.

Bei dem anderen Versuch aber erhielt man Flocken, die beim Auskochen mit Benzol Nitroopiansäure ungelöst ließen (Schmelzpunkt 164 bis 165°, Mischschmelzpunkt 166 bis 167°; 0·52 *g*). Die benzolische Lösung gab eine Krystallisation vom Schmelzpunkt 145 bis 161° (0·40 *g*), aus der durch Behandlung mit Kalilauge Nitroopiansäure-ψ-ester (Schmelzpunkt 170 bis 173°, Mischschmelzpunkt 170 bis 177°) isoliert werden konnte, und einen wesentlich aus Dinitroester bestehenden Abdampfrückstand.

5. Nitrierung mit Stickstoffpentoxyd [Müller].

Zu 3·5 *g* N_2O_5 wurde eine Lösung von 9 *g* Ester in Tetrachlorkohlenstoff gegossen, wobei starkes Aufkochen eintrat. Nach einem Tag hatten sich zwei Schichten gebildet, die getrennt aufgearbeitet wurden (durch Verdunsten, Behandlung des Rückstandes mit verdünnter Kalilauge und Umkrystallisieren des Ungelösten aus Äther). Beide gaben unveränderten Opiansäure-*n*-ester (Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 76 bis 79°) und daneben eine in Äther schwerer lösliche und höher schmelzende Substanz. Die aus der dunkel gefärbten oberen Schicht erhaltene Probe schmolz bei 158 bis 165° und dürfte nach dem Ergebnis eines Mischschmelzpunktes im wesentlichen Nitroopiansäure-ψ-methylester gewesen sein.

6. Nitrierung mit Benzoylnitrat [Müller].

Es wurde nach Francis[1] bereitetes Benzoylnitrat (die Menge der Ausgangsmaterialien Benzoylchlorid und Silbernitrat betrug ungefähr je 2 Mol für 1 Mol Ester) in eine Lösung des *n*-Esters in Tetrachlorkohlenstoff eingetragen, wobei keine erhebliche Erwärmung eintrat, und ungefähr 20 Stunden stehen gelassen. Hierbei krystallisierten etwa 40% des angewendeten Esters unverändert aus. Die CCl_4-Lösung wurde mit verdünnter Kalilauge gewaschen, die Benzoesäure und Nitroopiansäure (etwa 20% des angewendeten Esters) aufnahm, und dann verdunstet. Durch Fällen der ätherischen Lösung des Rückstandes mit Petroläther wurde einmal eine Substanz vom Schmelzpunkt 86 bis 98° (0·17 *g* aus 3 *g* Ester) erhalten, die mit Opiansäure-ψ-methylester den Mischschmelzpunkt 84 bis 97° gab. Hierdurch wird Umlagerung des *n*-Esters in den ψ-Ester wahrscheinlich. Bei anderen Versuchen wurden tiefer (von 50° aufwärts) schmelzende Fraktionen erhalten. Bei einem weiteren Versuche wurde die vom unveränderten Opiansäureester abfiltrierte CCl_4-Lösung etwas erwärmt, wobei rote Dämpfe auftraten. Es konnte dann aus ihr durch Äther eine in verdünnter Kalilauge unlösliche Fraktion vom Schmelzpunkt 157 bis 166° (Nitroopiansäure-ψ-methylester?) ausgefällt werden; die Mutterlauge enthielt dann wie bei den anderen Versuchen tiefschmelzende Substanzen.

7. Nitrierung mit Acetylnitrat [Müller].

Ein Versuch ohne Lösungsmittel wurde durch Eintragen von 4 *g* Ester in 4 *g* Acetylnitrat innerhalb zwei Minuten ausgeführt. Der Ester löste sich sofort ohne erhebliche Erwärmung. Nach fünf Minuten wurde in 200 cm^3 Wasser eingegossen, wobei sich ein Öl abschied, und nach Zusatz von Ammoniak ausgeäthert. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol und

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., *39*, 3798 (1906).

Benzol wurden 1 *g* Nitroopiansäure-ϕ-methylester (Schmelzpunkt 173 bis 175°, Mischschmelzpunkt 176 bis 178°), 1·5 *g* mit Schmelzpunkten zwischen 146 und 168° und 0·5 *g* Schmieriges erhalten.

In Tetrachlorkohlenstofflösung bei längerer Einwirkung verläuft die Nitrierung anders. Die kalt gesättigte Lösung von 5 *g* Ester wurde mit 7 *g* Acetylnitrat versetzt. Nach zehn Minuten trat starke Erwärmung ein. Nun wurde noch eine Stunde unter Kühlung stehen gelassen, dann mit Ammoniakwasser geschüttelt. Hierbei färbt sich die CCl_4-Lösung violettschwarz. Nach längerem Schütteln ging aber die Färbung vollständig in die wässerige Schicht. Letztere schied nach einigen Tagen schwarze Krystalle ab, welche nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser (zum Teil unter Anwendung von Tierkohle, wobei viel verloren ging) kurze, hellbraune Nadeln bildeten, die unter Zersetzung bei 203 bis 204° schmolzen. Wie später dargelegt wird, lag das von Bistrzycki und Fynn[1] dargestellte Nitroopiansäureamid vor, welches nach diesen Autoren bei 203° unter Zersetzung schmilzt und sich beim Schütteln mit Ammoniak aus primär entstandenem Diacetat des Nitroopiansäureesters gebildet haben konnte.

Die CCl_4-Lösung hinterließ einen schmierigen Rückstand, der beim Anreiben mit Äther 2 *g* Dinitrodimethoxybenzoesäuremethylester ungelöst ließ (Schmelzpunkt 82 bis 84°, Mischschmelzpunkt 82 bis 85°). Das in Äther Gelöste zeigte nach dem Reinigen durch verdünnte Kalilauge den Schmelzpunkt 59 bis 70°.

Bei einem anderen, ähnlich ausgeführten Versuche, bei dem jedoch statt mit Ammoniak mit Kalilauge geschüttelt wurde, ging Nitroopiansäure in die alkalische Lösung; die CCl_4-Lösung enthielt das sofort zu beschreibende Diacetat des Nitroopiansäureesters und schmierige Substanzen.

Vermeidet man bei der Einwirkung des Acetylnitrats die Erwärmung, so erhält man das Diacetat des Nitroopiansäuremethylesters in recht guter Ausbeute.

---

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., *31*, 924 (1898).

20 *g* Opiansäure-*n*-ester wurden in der zur Auflösung in der Hitze nötigen Menge Tetrachlorkohlenstoff gelöst und zu der erkalteten, im Krystallisieren begriffenen Lösung 28 *g* Acetylnitrat unter Kühlung gesetzt. Hierbei löste sich das Auskrystallisierte wieder auf. Nach zwei Stunden schieden sich derbe Platten aus. Nun wurde mit Wasser unter Zusatz von Kalilauge geschüttelt, wobei die CCl_4-Schicht in einen dicken Krystallbrei überging und die wässerige Schicht 0·85 *g* unreiner Nitroopiansäure aufnahm.

Der Krystallbrei wurde im Vakuum von Tetrachlorkohlenstoff befreit, nochmals mit sehr verdünnter Kalilauge gewaschen und aus Benzol umkrystallisiert, wobei sich zuerst 17 *g* Diacetat, dann 3 *g* unreiner Nitroopiansäure-ψ-methylester ausschieden. Beim Erwärmen dieser Benzollösung entwickeln sich rote Dämpfe. In der Mutterlauge blieb etwas Schmiere, die nach Benzaldehyd roch.

Der Nitroopiansäure-ψ-ester wurde durch Umkrystallisieren auf den Schmelzpunkt 176 bis 178° gebracht und durch den Mischschmelzpunkt identifiziert.

Das Diacetat läßt sich bei gelungenen Versuchen durch Umkrystallisieren aus Benzol leicht reinigen; bei minder gelungenen hat sich vorhergehendes Auskochen mit Wasser als nützlich erwiesen, wobei Nitroopiansäure in Lösung geht. Ungelöst blieb hierbei ein klebriger Kuchen, der beim Behandeln mit Äther das Diacetat ungelöst ließ, während ein Sirup in Lösung ging. Dieser enthielt noch Acetyl (bei einem Versuche 5·7% CH_3CO) und ist wohl ein Gemisch.

8. Nitrierung mit Salpetersäure und Essigsäureanhydrid [Müller].

Noch glatter wurde das Diacetat erhalten, als 1 *g* Opiansäure-*n*-ester in 5 cm^3 Eisessig in der Kälte gelöst und zunächst 5 *g* Essigsäureanhydrid, dann unter Wasserkühlung tropfenweise 2 *g* absolute Salpetersäure zugesetzt wurden.[1] (Letztere war durch Destillation von konzentrierter Salpetersäure mit der

[1] Über Nitrierung durch Salpetersäure in Essigsäureanhydrid siehe Witt und Utermann, Ber. der Deutschen chem. Ges., *39*, 3901 (1906); Orton, ebendort, *40*, 370 (1907). Diese Forscher haben nicht absolute, sondern bis 95prozentige Salpetersäure verwendet.

doppelten Menge konzentrierter Schwefelsäure und Entfärbung durch Einleiten von Kohlendioxyd dargestellt worden.) Nach fünf Minuten begann Krystallisation. Nun wurde in 100 cm^3 Wasser gegossen. Es fielen 1·2 g fast reines Diacetat aus (Erweichen bei 152°, Schmelzen bei 158 bis 160°, Identifizierung mit dem früher erhaltenen Präparat durch den Mischschmelzpunkt).

9. Diacetat des Nitroopiansäuremethylesters [Müller].

Der Name ist insofern ungenau, als eigentlich das Diacetat eines um H_2O reicheren Körpers (Diacetat des Hydrats des Nitroopiansäureesters) vorliegt. Indes kann durch diese Ungenauigkeit kaum ein Mißverständnis entstehen. Daher kann der einfachere Name gewählt werden, zumal die gleiche Benennungsweise bereits in anderen Fällen angewendet worden ist.[1]

Das Diacetat schmilzt rein bei 159 bis 160°, ist in Wasser und verdünnten kalten Alkalien unlöslich, löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Äther und besonders in Eisessig und Aceton. Zum Umkrystallisieren eignet sich Benzol am besten, da das Diacetat darin in der Wärme sehr leicht, in der Kälte sehr schwer löslich ist.

Die Analysen wurden mit dem mittels Acetylnitrat dargestellten Präparat ausgeführt.

I. 0·2033 g gaben 0·3587 g CO_2 und 0·0791 g H_2O.
II. 0·2851 g gaben bei 744·4 mm und 21·5° C. 10·3 cm^3 N_2.
III. 0·2267 g gaben nach Wenzel Essigsäure, die 12·35 cm^3 0·09699 n. Kalilauge verbrauchte.

Berechnet für $C_{15}H_{17}O_{10}N = C_{11}H_{11}O_8N(COCH_3)_2$ C 48·50, H 4·62, N 3·77, $COCH_3$ 23·18%. Gefunden C 48·12, H 4·35, N 4·10, $COCH_3$ 22·75%.

Das bei der Acetylbestimmung entstandene Verseifungsprodukt war Nitroopiansäure (Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 167 bis 168°.

---

[1] Siehe Akroleindiacetat (Beilstein, Handbuch, 3. Aufl., p. 958; Hübner und Geuther, Ann. Chem. Pharm., *114*, 47 [1860]), ferner die von Perkin dargestellten essigsauren Salicylaldehyde (Beilstein, III, 67).

Gegen Wasser ist der Ester sehr beständig; nach 14stündigem Kochen war noch unveränderter Ester ungelöst. Die Lösung enthielt Nitroopiansäure.

$4^1/_2$stündiges Kochen von 0·5 *g* Ester mit 20 *g* Methylalkohol ließ ihn völlig unverändert; 0·48 *g* wurden zurückgewonnen.

Die in der Einleitung begründete Formel des Nitroopiansäuremethylesterdiacetats läßt es als möglich erscheinen, daß es unter geeigneten Bedingungen zum normalen Nitroopiansäuremethylester verseift werden könnte. Zahlreiche diesbezügliche Versuche waren aber erfolglos. Es wurde, wenn überhaupt Einwirkung eintrat, Nitroopiansäure oder ihr ϕ-Methylester erhalten.

Wässerige 0·1n. **Kalilauge** greift nur sehr langsam an. Von 0·5 *g* Diacetat konnten nach zweistündigem Erwärmen am Wasserbade 0·46 *g* unverändert zurückgewonnen werden, nach vierstündigem Kochen am Brenner mit zwei Mol KHO für ein Mol Diacetat 0·12 *g*; daneben wurden aus der neutral gewordenen Lösung 0·28 *g* Nitroopiansäure durch Ansäuern und Ausäthern gewonnen.

Beim Zusatz der zwei Mole KHO für ein Mol Ester entsprechenden Menge verdünnter Kalilauge zu einer Lösung von 0·5 *g* Diacetat in 10 *g* Methylalkohol fielen 0·41 *g* unverändert aus; die Lösung enthielt Nitroopiansäure.

Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung gibt Nitroopiansäure-ϕ-methylester.

Zur lauwarmen Lösung von 1 *g* Diacetat in 60 cm^3 Methylalkohol wurden 0·144 *g* Natrium (zwei Atome für ein Mol Ester), gelöst in 6·2 cm^3 Methylalkohol, gegeben. Es trat sofort intensive Gelbfärbung auf. Nach einer Minute begann Krystallisation, die nach drei Minuten zum Erstarren des Kolbeninhaltes führte. Durch Absaugen wurden unmittelbar 0·65 *g* reiner Nitroopiansäure-ϕ-methylester (Schmelzpunkt 180°, Identifizierung durch den Mischschmelzpunkt) erhalten. Die Mutterlauge gab beim Eindampfen, Lösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure 0·17 *g* Nitroopiansäure.

Bei Anwendung von nur einem Atom Natrium für ein Mol Diacetat verlief der Versuch ebenso (Ausbeute 0·62 *g*

ψ-Ester, 0·15 *g* Säure aus 1 *g* Diacetat); es handelt sich also um eine durch Natriummethylat katalysierte Reaktion des Methylalkohols, nicht um Verseifung durch Natriummethylat.

Das gleiche Ergebnis wurde auch erhalten, als zu 1 *g* Diacetat in Methylalkohol die zwei Molen entsprechende Menge Natriummethylatlösung in der Kälte zugefügt und vor dem Eintreten der Krystallisation in stark verdünnte kalte Salzsäure eingegossen wurde; es fielen 0·68 *g* ψ-Methylester aus (theoretisch 0·73 *g*).

In der Absicht, ein etwaiges Zwischenprodukt der Reaktion zu fassen, wurde sie auch in benzolischer Lösung ausgeführt. Als zu 1 *g* Diacetat in 30 *cm*³ Benzol 0·144 *g* Natrium in 6·2 *cm*³ Methylalkohol zugefügt wurden, fiel bald ein gelblichweißer Körper vom Schmelzpunkt 106 bis 108° aus, der vielleicht das gesuchte Zwischenprodukt

$$C_6H(NO_2)(OCH_3)_2[CH(OCH_3)_2](COOCH_3)$$

sein konnte. Als er aus Benzol umkrystallisiert wurde, ging er in Nitroopiansäure-ψ-methylester über (Schmelzpunkt 180°, Identifizierung durch den Mischschmelzpunkt, 0·6 *g*). Die Mutterlauge enthielt 0·2 *g* Nitroopiansäure.

Es gelang aber nicht, den Körper vom Schmelzpunkt 106 bis 108° wieder zu erhalten. Bei einem zweiten, anscheinend gleich ausgeführten Versuche schied sich direkt ψ-Ester vom Schmelzpunkt 180° aus. Das Filtrat schied beim Aufgießen auf schwache Salzsäure ebenfalls ψ-Ester aus, während ein anderer Teil desselben bei Zusatz von Petroläther tiefgelbe Nadeln ausschied, die sich über 200° schwärzten, ohne zu schmelzen, und deren wässerige Lösung beim Ansäuern Nitroopiansäure gab (0·61 *g* aus 1 *g* Diacetat). Ebenso wurde ψ-Methylester (0·3 *g* aus 1 *g* Diacetat) neben einem wasserlöslichen Salz erhalten, als das Reaktionsgemisch noch vor Beginn der Krystallisation in Petroläther eingegossen wurde. Das Filtrat, welches aus zwei Schichten bestand, gab noch 0·02 *g* ψ-Ester und 0·41 *g* Nitroopiansäure. Auch bei Verringerung der Natriummenge auf die Hälfte entstand ψ-Ester und wenig Nitroopiansäure.

Chlorwasserstoff in Methylalkohol wirkt wie Natriummethylat, nur langsamer.

1 *g* Diacetat wurde mit 30 *cm*³ 0·5prozentiger methylalkoholischer Chlorwasserstofflösung zwei Minuten am Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten schied sich eine voluminöse weiße Krystallisation ab, die durch Umkrystallisieren aus Benzol in Nitroopiansäure-ψ-methylester und unverändertes Diacetat zerlegt werden konnte. Beide wurden durch Mischschmelzpunkte

identifiziert. Viertelstündiges Kochen am Wasserbade mit 3prozentigem methylalkoholischem Chlorwasserstoff gibt glatt den Nitroopiansäure-ψ-ester.

Ammoniak führt das Diacetat in Nitroopiansäureamid über.

0·5 *g* Diacetat wurden mit konzentriertem wässerigem Ammoniak zwei Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei Gelbfärbung und teilweise Lösung eintrat. Die ammoniakalische Lösung schied beim Einengen wenig einer braunroten, über 220° sich schwärzenden und langsam zersetzenden Substanz ab und enthielt außerdem etwas Nitroopiansäure, die aus der konzentrierten Mutterlauge durch Ansäuern in unreinem Zustande gewonnen wurde (Schmelzpunkt 147 bis 161°, Mischschmelzpunkt 156 bis 163°).

Das in Ammoniak ungelöst Gebliebene wurde mit Wasser gut gewaschen. Hierbei blieben 0·13 *g* unreines Diacetat ungelöst (Schmelzpunkt 143 bis 149°, Mischschmelzpunkt 147 bis 157°). Das Waschwasser schied bald von selbst strohgelbe prismatische Nadeln (0·06 *g*) ab, welche bei 202 bis 203° schmolzen und deren Gelbfärbung vor dem Schmelzen intensiver wurde. Der Stoff war, wie durch Mischschmelzpunkte festgestellt wurde, identisch mit dem nach der Vorschrift von Bistrzycki und Fynn dargestellten Nitroopiansäureamid und auch mit dem Körper vom Schmelzpunkt 203 bis 204°, welcher bei der Behandlung von Opiansäure-*n*-methylester mit Acetylchlorid und nachfolgender Ammoniakeinwirkung erhalten worden war (siehe Abschnitt IV, 7).

V. Nitrierung des Opiansäure-n-äthylesters.

Der *n*-Äthylester wurde nach den von Wegscheider[1] angegebenen Methoden entweder aus dem Silbersalz oder mittels Phosphorpentachlorid dargestellt.

[Müller:] Letztere Methode führte öfters zu Mißerfolgen, indem statt des *n*-Esters der ψ-Ester entstand. Es wurden daher die Versuchsbedingungen variiert. Aber weder durch Änderung der PCl_5-Menge (für 1 *g* Opiansäure 0·9 bis 1·5 *g* PCl_5) noch durch Abdestillieren des Phosphoroxychlorids vor

[1] Monatshefte für Chemie, *14*, 311 (1893).

oder durch Zusatz von $BaCO_3$ oder $CaCO_3$[1] bei der Alkoholbehandlung konnte die Umlagerung mit Sicherheit hintangehalten werden. Die Verminderung der PCl_5-Menge führte zur Bildung von Opiansäureanhydrid. Auch bei der Darstellung aus dem Silbersalz bildet sich etwas ψ-Ester, der aber durch Kochen mit Wasser leicht entfernt werden kann.

Die Einwirkung von Salpetersäure auf den Ester in Lösungsmitteln (Alkohol, Eisessig) wirkte nur schwach nitrierend; denn sie ließ den Ester größtenteils unverändert. Nur bei energischer Einwirkung tritt weitgehende Nitrierung, aber unter gleichzeitiger Verseifung ein, so daß Nitroopiansäure entsteht. Nitroopiansäure entsteht auch bei der Einwirkung von Salpetersäure ohne Lösungsmittel bei niederer Temperatur; bei höherer Temperatur entsteht daneben Dinitrodimethoxybenzoesäureäthylester.

Ein Nitroopiansäureester konnte nur durch Acetylnitrat erhalten werden, und zwar entstand der bekannte Nitroopiansäureäthylester in ziemlich guter Ausbeute. Es zeigte sich jedoch, daß dieser Ester nicht ein primäres Reaktionsprodukt ist, sondern daß zunächst das Diacetat des Nitroopiansäureäthylesters, wenn auch nicht in besonders guter Ausbeute, entsteht. Letzteres kann als solches isoliert werden, wenn bei der Aufarbeitung Alkohole ausgeschlossen werden. Dagegen kann das Rohprodukt nach Belieben in den ψ-Methyl- oder den Äthylester der Nitroopiansäure verwandelt werden, wenn man es mit Methyl- oder Äthylalkohol behandelt.

Recht glatt entsteht das Diacetat bei der Nitrierung mit Salpetersäure und Essigsäureanhydrid.

1. Nitrierung mit Salpetersäure in Alkohol [Chiari].

2 *g* Ester wurden in 6 *g* Äthylalkohol unter Erwärmen gelöst und mit 2·5 *g* rauchender Salpetersäure versetzt; das Gemisch wurde eine halbe Stunde im kochenden Wasserbade gelassen und hierauf unter Kühlung in Wasser gegossen. Es schied sich ein Öl ab. Nun wurde erschöpfend ausgeäthert und die ätherische Lösung mit ammoniakhaltigem Wasser geschüttelt. Die ammoniakalische Lösung gab beim Ansäuern und Ausäthern wesentlich freie Opiansäure (0·45 *g*, Schmelzpunkt 132 bis 140°, Probe auf Stickstoff negativ).

---

[1] Vgl. H. Meyer, Monatshefte für Chemie, *22*, 784 (1901).

Die im Äther gebliebene neutrale Substanz (1·35 *g*) schmolz bei 51 bis 62°. Durch Umkrystallisieren aus Äther wurde daraus unveränderter Opiansäure-*n*-äthylester annähernd rein gewonnen (Identifizierung durch Mischschmelzpunkt). Daß nitrierter Ester nicht in erheblichem Maße gebildet wurde, zeigt der Schmelzpunkt des rohen Esters.

2. Nitrierung mit Salpetersäure in Eisessig [Chiari].

Die Lösung von 5 *g* Ester in 10 *g* Eisessig wurde unter Eiskühlung mit 5 *g* rauchender Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1·49) versetzt. Nach fünfstündigem Stehen wurde das Gemisch unter Kühlung in Wasser eingetragen, die entstandene Krystallisation abfiltriert und das Filtrat erschöpfend ausgeäthert. Sowohl die Krystallisation als der Ätherrückstand wurden mit ammoniakhaltigem Wasser verrieben, welches 0·5 *g* eines Säuregemisches aufnahm. Der ungelöst bleibende Ester (4·3 *g*) schmolz bei 56 bis 63° und bestand hauptsächlich aus unverändertem Opiansäure-*n*-äthylester, was durch Mischschmelzpunkte der aus Äther umkrystallisierten oder aus Äther mit Petroläther gefällten Substanz sichergestellt wurde.

Als die Nitrierung in Eisessiglösung unter Anwendung der gleichen Mengenverhältnisse wiederholt, das Gemisch jedoch drei Stunden im kochenden Wasserbad erhitzt wurde, wurden zwei Drittel des Esters verseift; die erhaltene Säure schmolz bei 150 bis 157°, war also größtenteils Nitroopiansäure.

3. Nitrierung mit Salpetersäure ohne Lösungsmittel [Müller].

Eine Reihe von Versuchen, bei denen die Temperatur zwischen 0 und 20° gehalten wurde, gab im wesentlichen dasselbe Ergebnis. Der fein gepulverte Ester wurde langsam (Dauer des Eintragens für 1 *g* 0·5 bis 7 Minuten) in das drei- bis vierfache Gewicht rauchende Salpetersäure eingetragen und die entstandene Lösung dann in Wasser (10- bis 50-fache Menge der Salpetersäure) gegossen. Hierbei schied sich rascher oder langsamer unveränderter Opiansäure-*n*-äthylester ab (Identifizierung durch den Mischschmelzpunkt), während durch Ausäthern der wässerigen Lösung Nitroopiansäure gewonnen wurde. Ausbeute von 1 *g* Ester 0·5 bis 0·6 *g* unveränderte Substanz und 0·3 bis 0·4 *g* Nitroopiansäure.

Wurde die Nitrierung bei 30° ausgeführt, so schmolz der erhaltene Neutralester tiefer (41 bis 45°) oder blieb schmierig; er war wahrscheinlich ein Gemisch von unverändertem Ester und dem bei höherer Temperatur glatter entstehenden Dinitrodimethoxybenzoesäureäthylester. Letzterer wurde in folgender Weise rein erhalten.

4. Dinitrodimethoxybenzoesäureäthylester [Müller].

40 *g* rauchende Salpetersäure wurden in ein Wasserbad von 50° gestellt und innerhalb zwei Minuten 5 *g* Opiansäure-*n*-äthylester eingetragen, der sich unter Blasenbildung sofort

auflöste. Nach einer Minute begann Aufbrausen. Nun wurde sofort in 700 cm^3 Wasser gegossen, ausgeäthert, der Äther mit ammoniakhaltigem und hierauf mit reinem Wasser geschüttelt. Hierdurch wurden 2·3 *g* Nitroopiansäure entfernt. Der bei 78 bis 79° schmelzende Ätherrückstand gab sowohl mit Opiansäure-*n*-äthylester als mit dem bekannten Nitroopiansäureäthylester Schmelzpunktserniedrigungen von 20 bis 30°. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol wurden fast weiße, glänzende, breite, platte Nadeln vom Schmelzpunkt 83½ bis 84½° erhalten.

I. 0·1894 *g* gaben 0·3058 *g* CO_2 und 0·0647 *g* H_2O.

II. 0·1846 *g* gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·4257 *g* AgJ.

III. 0·3128 *g* gaben nach Herzig und Meyer bei der Methoxylbestimmung 0·7270 *g* AgJ, bei der Methylimidbestimmung weitere 0·0135 *g*, zusammen 0·7405 *g* AgJ.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_8N_2 = C_7HO_5N_2(OCH_3)_2(OC_2H_5)$ C 43·98, H 4·03, AgJ (bei der Methoxyl- und Äthoxylbestimmung) 234·8%; gefunden I C 44·02, H 3·82; II AgJ 230·6; III AgJ 236·7%.

Die Verseifung ergab eine Säure, die ohne Reinigung bei 176 bis 179° schmolz und mit der Säure aus dem analogen Methylester keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

5. Nitrierung mit Acetylnitrat [Müller].

5 *g* Ester wurden in möglichst wenig Tetrachlorkohlenstoff in der Wärme gelöst, abgekühlt und mit 8 *g* Acetylnitrat versetzt. Hierbei trat völlige Auflösung des bereits in geringer Menge auskrystallisierenden Esters ein. Bald schieden sich feine Nadeln ab. Nun wurde eine Stunde bei 0° stehen gelassen, mit Wasser und verdünnter Kalilauge geschüttelt und der Tetrachlorkohlenstoff verdunstet. Es hinterblieben schmierige Krystalle, die durch Behandlung mit wenig kaltem Alkohol von der Schmiere befreit wurden. So wurden 3·5 *g* vom Schmelzpunkt 74 bis 80° erhalten. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 93 bis 94°. Ein Mischschmelzpunkt zeigte, daß der bekannte Nitroopiansäureäthylester vorlag.

Der folgende Versuch zeigte aber, daß die Bildung dieses Esters durch die Anwendung des Äthylalkohols bei der Aufarbeitung verursacht war. 2 *g* Opiansäureester in Tetrachlorkohlenstoff wurden mit 4 *g* Acetylnitrat versetzt, zwei Stunden bei 0° stehen gelassen, die CCl_4-Lösung mit kalihaltigem Wasser gewaschen, dann verdunstet. Der klebrige Rückstand wurde in Methylalkohol gelöst, wobei sich bald eine reichliche weiße Krystallisation vom Schmelzpunkt 171° bildete. Die Substanz (1·6 *g*) war Nitroopiansäure-ϕ-methylester, da sie mit diesem Stoff den Mischschmelzpunkt 176 bis 178° gab.

Die Einwirkung des Acetylnitrats mußte also einen Körper erzeugen, der durch Alkohole in die betreffenden Nitroopiansäure-ϕ-ester überführbar ist. Um ihn zu isolieren, wurde ein weiterer Versuch mit denselben Mengen wie der vorige und in derselben Weise ausgeführt. Nur wurde das Gemisch bloß fünf Minuten bei 0° stehen gelassen und der vom Tetrachlorkohlenstoff hinterlassene Rückstand mit Äther versetzt. Hierbei blieben Krystalle vom Schmelzpunkt 96 bis 98° ungelöst, die mit dem in anderer Weise dargestellten und im folgenden beschriebenen Diacetat des Nitroopiansäureäthylesters den Mischschmelzpunkt 99 bis 100° gaben, also damit identisch waren. Eine weitere Menge Diacetat wurde durch Fällung der ätherischen Lösung mit Petroläther erhalten (zusammen 0·45 *g*). Die Mutterlauge hinterließ einen Sirup, der noch langsam unreine Krystalle von Diacetat ausschied.

Die Bildung der Nitroopiansäureester bei den beiden ersten Versuchen ist insofern etwas auffällig, als reines Diacetat gegen reinen Alkohol beständig ist. Da aber Alkali die Reaktion zwischen Diacetat und Alkohol katalytisch beschleunigt, wie beim Diacetat des Methylesters nachgewiesen wurde, ist die Umwandlung wahrscheinlich durch Alkali hervorgerufen worden, welches der Tetrachlorkohlenstofflösung vom Waschen her anhaftete.

6. Nitrierung mit Salpetersäure in Essigsäureanhydrid: Diacetat des Nitroopiansäureäthylesters [Müller].

1 *g* Opiansäure-*n*-Äthylester wurde in 5 *g* Eisessig gelöst, mit 5 *g* Essigsäureanhydrid versetzt und unter Wasserkühlung

60 Tropfen absoluter Salpetersäure hinzugefügt. Nach 15 Minuten wurde in 100 *cm*³ Wasser eingetragen. Es trat Trübung, dann gleichzeitig Ausscheidung von gelben Tropfen, die nach einer halben Stunde erstarrten, und weißen Flocken ein. Die gesamte Fällung wurde mit sehr verdünnter Kalilauge verrieben und durch Umkrystallisieren aus Äther, der eine geringe Menge Schmiere entfernte, auf den Schmelzpunkt 100 bis 101° gebracht. Ausbeute 0·9 *g* reiner Substanz und 0·21 *g* vom Schmelzpunkt 98°.

Der Körper bildet durchsichtige, farblose, dreieckige Platten, die denen des Diacetats des Methylesters sehr ähnlich sind.

I. 0·3495 *g* gaben nach Wenzel ein Destillat, welches 19·1 *cm*³ 0·1028 n. Kalilauge (0·001963 Äqu.) neutralisierte und 0·6 *cm*³ 0·1 n. Jodlösung (entsprechend 0·000060 Äqu. H_2SO_3) verbrauchte. Daher Essigsäure 0·001903 Äqu.

II. 0·2046 *g* gaben 0·3720 *g* CO_2 und 0·0874 *g* H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{19}O_{10}N = C_{12}H_{13}O_8N(COCH_3)_2$ $COCH_3$ 22·34, C 49·84, H 4·97%; gefunden $COCH_3$ 23·43, C 49·58, H 4·78%.

Das bei der Acetylbestimmung erhaltene Verseifungsprodukt war Nitroopiansäure (Schmelzpunkt 165 bis 167°, Mischschmelzpunkt 166 bis 167°).

Das Diacetat des Nitroopiansäureäthylesters ist gegen Alkohol völlig beständig. Nach vierstündigem lebhaftem Kochen der alkoholischen Lösung wurde das Diacetat in unveränderter Menge und mit unverändertem Schmelzpunkt zurückgewonnen. Auch ein Mischschmelzpunkt bewies die Identität mit der ursprünglichen Substanz. Die gleiche Beständigkeit war an der analogen Methylverbindung nachgewiesen worden.

Dagegen spaltet (ähnlich wie bei der Methylverbindung) alkoholisches Natriumäthylat die Acetylgruppen leicht ab.

Als 0·25 *g* des Diacetats in 20 *cm*³ Äthyläther gelöst und mit 2·1 *cm*³ einer Lösung von 0·7 *g* Natrium in 50 *cm*³ Alkohol (zwei Mole Na auf ein Mol Ester) versetzt wurden, fiel sofort ein Niederschlag aus. Das Filtrat gab beim Abdunsten weiße Flocken vom Schmelzpunkt 79 bis 87°, nach dem Umkrystallisieren aus Äther 84 bis 89° (0·06 *g*), die mit dem bekannten Nitroopiansäureäthylester identisch waren (Mischschmelzpunkt 86 bis 92°). Der Niederschlag bestand aus Natriumacetat und

nitroopiansaurem Natrium. Denn er war in Wasser leicht löslich; die Lösung gab stark die Eisenchloridreaktion der Essigsäure und lieferte durch Ansäuern und Ausäthern 0·15 *g* Nitroopiansäure.

VI. Zur Kenntnis der Nitroopiansäure und ihres n-Methylesters.

1. Darstellung der Nitroopiansäure [Chiari].

Nitroopiansäure wird leicht nach Claus und Predari[1] dargestellt. Zur Ergänzung sei bemerkt, daß es sich als zweckmäßig erwiesen hat, auf einen Teil Opiansäure 1·6 Teile Eisessig anzuwenden. Die Nitroopiansäure krystallisiert dann teils von selbst aus, teils wurde sie durch Wasser gefällt; ein kleiner Teil wurde aus der Mutterlauge durch Eindampfen gewonnen. Die Ausbeute an Rohprodukt vom Schmelzpunkt 163 bis 166° betrug 90% der theoretischen. Zur Reinigung wurde die Säure aus Wasser umkrystallisiert (für 30 *g* Säure ein Liter Wasser). Hierbei blieb eine bei 238 bis 240° schmelzende Verunreinigung (Nitroopiansäureanhydrid?) ungelöst.

Der Schmelzpunkt der viermal aus Wasser umkrystallisierten Säure wurde bei 169 bis 170° (korr.) gefunden, fast übereinstimmend mit der Angabe von v. Rušnov.[2]

2. Natriumsalz [Chiari].

Dasselbe wurde durch Kochen von Nitroopiansäure mit Wasser und der berechneten Menge Natriumcarbonat bis zur Lösung, Abfiltrieren einer kleinen Menge bei 234 bis 238° schmelzenden Substanz, die vielleicht der Nitroopiansäure von der Darstellung her anhaftete, und Eindampfen bis zur Krystallisation erhalten. Das Salz hat die Formel $C_{10}H_8O_7NNa.4H_2O$. Das Krystallwasser entweicht bei 100°. Bei längerem Stehen an der Luft verwittert das Salz und wird braun.

I. 0·4784 *g* lufttrockenes Salz verloren bei 100° 0·0979 *g*.
II. 0·3779 *g* wasserfreies Salz gaben 0·0960 *g* Na_2SO_4.
III. 0·4751 *g* wasserfreies Salz gaben 0·1220 *g* Na_2SO_4.

H_2O gefunden (I) 20·47, berechnet für $C_{10}H_8O_7NNa.4H_2O$ 20·64%; Na gefunden II 8·24, III 8·33, berechnet für $C_{10}H_8O_7NNa$ 8·32%.

---

[1] Journal für prakt. Chemie, N. F., *55*, 173 Anm. (1897).
[2] Monatshefte für Chemie, *24*, 796 (1903).

3. Bildung des Esters aus dem Silbersalz.

Durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz konnte v. Kuśy den Nitroopiansäure-*n*-methylester darstellen, nachdem vorher Fink bei derselben Reaktion den ψ-Ester erhalten hatte. H. Meyer[1] konnte die Angabe v. Kuśy's bestätigen, fand aber, daß bei wenig höherer Temperatur nicht der normale, sondern der ψ-Ester entsteht.

[Chiari:] Indes hängt der Verlauf der Veresterung nicht lediglich von der Temperatur ab. Bei hoher Sommertemperatur war ein roher Neutralester vom Schmelzpunkt 145 bis 163° erhalten worden. Bei einem zweiten Versuche wurde nun die Mischung unter Eiskühlung vorgenommen und das Gemisch vier Tage in Eis stehen gelassen. Das Verdunsten der Lösung geschah im Vakuum. Das Produkt zeigte den Schmelzpunkt 110 bis 134°. Endlich wurde ein Silbersalz verwendet, welches nicht getrocknet, sondern bloß mit Methylalkohol gewaschen war, damit es rascher reagiere. Das Gemisch blieb einen halben Tag bei Zimmertemperatur stehen. Das Produkt schmolz bei 142 bis 152°.

Daß das Rohprodukt bei mißlungenen Versuchen neben freier Nitroopiansäure den Nitroopiansäure-ψ-methylester enthält, wurde nach der Reinigung durch den Schmelzpunkt (175 bis 178°) und Mischschmelzpunkt nachgewiesen.

[Müller:] Auch die Behandlung des Silbersalzes mit Jodmethyl ohne Lösungsmittel oder unter Zugabe von Benzol brachte Mißerfolge, und zwar auch dann, wenn bei der Aufarbeitung nur Benzol oder Äther angewendet oder wenn nach dem Verdunsten des Jodmethyls zuerst etwa gebildeter Jodwasserstoff durch sehr verdünntes Ammoniak entfernt wurde. Dagegen gelang schließlich die Darstellung des *n*-Esters wieder, als auf sorgfältige Trocknung aller Materialien das Hauptgewicht gelegt und im übrigen genau nach der Vorschrift von v. Kuśy gearbeitet wurde. Die kurze Zeit nach der Mischung auftretende schwache Erwärmung wurde durch Kühlung mit Wasser bekämpft. Die Verreibung des schmierigen Rohproduktes wurde nicht mit Ammoniak, sondern mit sehr verdünnter Kalilauge vorgenommen. Die Ausbeute war aber nur ein Drittel von der von v. Kuśy beobachteten. Der Methylalkohol war nach Kailan,[2] das Jodmethyl durch Fraktionieren, das Silbersalz durch langes Trocknen im Vakuum entwässert worden.

4. Einwirkung von Diazomethan auf Nitroopiansäure [Chiari].

H. Meyer hat gefunden, daß man den Nitroopiansäure-*n*-methylester mit Diazomethan darstellen kann. Auch diese Reaktion verläuft nicht (oder mindestens nicht immer) glatt. 25 *g* Nitroopiansäure, in 2 *l* Äther aufgeschwemmt, wurden mit viermal je 120 cm^3 (statt der berechneten 414)

---

[1] Monatshefte für Chemie, *26*, 1298 (1905).

[2] Monatshefte für Chemie, *28*, 946 (1907).

Diazomethanlösung (1 $cm^3 = 0{\cdot}0101\,g$ CH_2N_2 nach der Jodtitration) unter Umschütteln versetzt. Die Nitroopiansäure ging dabei in Lösung; der Diazomethanzusatz verursachte bis zum Schlusse Gasentwicklung. Der Rückstand nach dem Abdestillieren des Äthers bildete, auch bei längerem Stehen im Vakuum, entsprechend der Beschreibung von H. Meyer, eine halbfeste, klebrige, rötliche Masse. Diese wurde mit Äther und ammoniakhaltigem Wasser geschüttelt und das hierbei noch ungelöst Gebliebene mit ammoniakhaltigem Wasser verrieben. Dabei blieben 9 g ungelöst. Die ammoniakalischen Lösungen enthielten 8 g nicht ganz reiner Nitroopiansäure. Da ein Diazomethanüberschuß angewendet wurde, ist sie wohl durch Verseifung aus den gebildeten Estern entstanden. Trotzdem ist es nicht vorteilhaft, die Behandlung des Reaktionsproduktes mit Alkali (Ammoniak oder nach H. Meyer Soda) zu unterlassen. Denn als dies versucht wurde, wurde der Ester als Sirup erhalten, der durch Umkrystallisieren nur zum kleinen Teile in krystallinische Form gebracht werden konnte.

Die bei der Aufarbeitung erhaltene ätherische Lösung enthielt 6 g einer Substanz vom Schmelzpunkt 70 bis 78°, aus der durch Umkrystallisieren aus Benzol eine kleine Menge Nitroopiansäure-ψ-ester (Schmelzpunkt 175 bis 180°, identifiziert durch den Mischschmelzpunkt) abgeschieden werden konnte. Im übrigen wurden auch aus dieser Partie beim Umkrystallisieren zum Teil Sirupe erhalten.

Das in Ammoniak und Äther ungelöst Gebliebene enthielt neben einer Substanz, die nach dem Schmelzpunkt Nitroopiansäure-*n*-ester sein konnte, auch ψ-Ester und einen Körper, der als ein, wie es scheint, bisher nicht beschriebenes **Nitroopiansäureanhydrid** anzusprechen ist. Letzteres blieb beim Auskochen mit Benzol ungelöst (3 g) und wurde durch Auskochen mit Alkohol und dreimaliges Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt. So blieben $1^1/_2\,g$ vom konstanten Schmelzpunkt 231 bis 233° übrig. Die nur zum Teil stimmenden und schwankenden Analysenergebnisse lassen aber vermuten, daß die Substanz nicht ganz rein war.

I. 0·1140 g gaben 0·2007 g CO_2 und 0·0368 g H_2O.
II. 0·1690 g gaben 0·2994 g CO_2 und 0·0535 g H_2O.
III. 0·1455 g gaben 0·2543 g CO_2 und 0·0455 g H_2O.
IV. 0·1622 g gaben nach Zeisel 0·3000 g AgJ.
V. 0·1655 g ergaben 0·3204 g AgJ.

Berechnet für $C_{20}H_{16}O_{13}N_2 = C_{16}H_4O_9N_2(OCH_3)_4$ C 48·75, H 3·28, OCH_3 25·21%; gefunden I C 48·00, H 3·61; II C 48·32, H 3·54; III C 47·65, H 3·50; OCH_3 IV 24·43, V 25·57%.

Aus der benzolischen Lösung krystallisierte zuerst 0·5 g ψ-Ester (Schmelzpunkt 177 bis 182°, Identifizierung durch Mischschmelzpunkt),[1] dann 5·2 g mit unscharfen Schmelzpunkten zwischen 60 und 74°.

[1] Bei einem Versuch ohne Behandlung des Rohproduktes mit Alkali konnte davon doppelt so viel isoliert werden.

Die Bildung des Anhydrids bei der Veresterung der Nitroopiansäure erinnert daran, daß auch die Ester einer anderen Gruppe von schwachen Säuren (der Aminosäuren) leicht in Anhydride übergehen.[1]

Im ganzen wurden nur etwa 11 *g* Fraktionen erhalten, die dem Schmelzpunkt nach unreiner Nitroopiansäure-*n*-ester sein konnten.[2]

5. Einwirkung von Ammoniak auf Nitroopiansäure [Chiari].

Als bei hoher Sommertemperatur behufs Darstellung des Nitroopiansäure-*n*-methylesters aus dem Silbersalz Nitroopiansäure mit Wasser und vorsichtig mit Ammoniak versetzt wurde, gelang es nicht, völlige Lösung zu erzielen. Vielmehr blieb eine Substanz vom Schmelzpunkt 189 bis 220° ungelöst, welche in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol so gut wie unlöslich, in Eisessig sehr schwer löslich war. Durch Auskochen mit Eisessig konnte sie so weit gereinigt werden, daß sie bis 265° unverändert blieb; bei 280° trat Bräunung, bei 300° Zersetzung ein, so daß das ganze Kapillarröhrchen sich beschlug. Beim Verreiben mit Wasser unter tropfenweisem Zusatze von Kalilauge löste sich der Stoff; die Lösung gab mit Salzsäure eine gelbe, gallertige Fällung. Konzentrierte Schwefelsäure löste mit roter Farbe, die durch eine Spur Salpetersäure viel dunkler wurde; mehr Salpetersäure hellt die Farbe wieder auf. Die Eigenschaften der Substanz erinnerten sehr an die des von Liebermann und Bistrzycki[3] aus Opiansäure und Ammoniak dargestellten Bisdimethoxylmetaindolons. Aber die Analyse (C 52·6%, H 4·8%, N 13·3%) stimmte mit der analogen Formel nicht überein. Da nunmehr neue Substanz dargestellt werden

---

[1] Vgl. E. Fischer, Ber. der Deutschen chem. Ges., *39*, 556, 560 (1906).

[2] Auch diese Substanz enthielt mindestens zum Teil andere Substanzen. Durch Umkrystallisieren aus Äther wurden daraus schöne Krystalle vom Schmelzpunkt 81 bis 83° erhalten, die beim Verseifen eine in Wasser schwer lösliche Säure vom Schmelzpunkt 175 bis 177° gaben. Da H. Meyer (Monatshefte für Chemie, *26*, 1301 [1905]; Ber. der Deutschen chem. Ges., *40*, 847 [1907]) und Schlotterbeck (Ber., *40*, 479, 1826 [1907]) gezeigt haben, daß die Aldehydgruppe durch Diazomethan in die Acetylgruppe überführbar ist, liegt vielleicht 6-Nitro-3, 4-dimethoxyacetophenon-2-carbonsäure vor. Für die Darstellung des Nitroopiansäure-*n*-esters wird es vielleicht nötig sein, einen Überschuß von Diazomethan zu vermeiden. Wegscheider.

[3] Ber. der Deutschen chem. Ges., *26*, 537 (1893).

mußte, wurde behufs vollständiger Umwandlung der Nitroopiansäure konzentriertes Ammoniak verwendet.

20 *g* Nitroopiansäure wurden in 40 *cm*³ konzentrierten wässerigen Ammoniaks gelöst und zwei Stunden stehen gelassen. Es entstanden braune Flocken, die abfiltriert wurden. Bei längerem Stehen des Filtrats entstanden immer wieder Ausscheidungen, die jedoch unreiner waren. Die erste Ausscheidung wurde mit je 30 *cm*³ Eisessig ausgekocht, bis der Eisessig nicht mehr einen dunklen sirupösen, sondern einen krystallinischen Rückstand gab. Das ungelöst Gebliebene wurde nun mit 4 *l* Eisessig ausgekocht. Durch Einengen der Lösung wurde eine Krystallisation erhalten, die bis 300° unverändert blieb, sich dann rot färbte und bei 320° zersetzte, so daß die ganze Kapillare sich beschlug. Die Analyse des so gereinigten Produktes zeigte, daß wirklich ein Stoff von der Zusammensetzung eines Bisnitrodimethoxymetaindolons vorlag.

0·1555 *g* gaben 0·2883 *g* CO_2 und 0·0464 *g* H_2O.

0·2607 *g* verbrauchten bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 23 *cm*³ 0·1 n. H_2SO_4.

Gefunden C 50·58, H 3·34, N 12·3%; berechnet für $(C_{10}H_8O_5N_2)x$ C 50·82, H 3·42, N 11·90%.

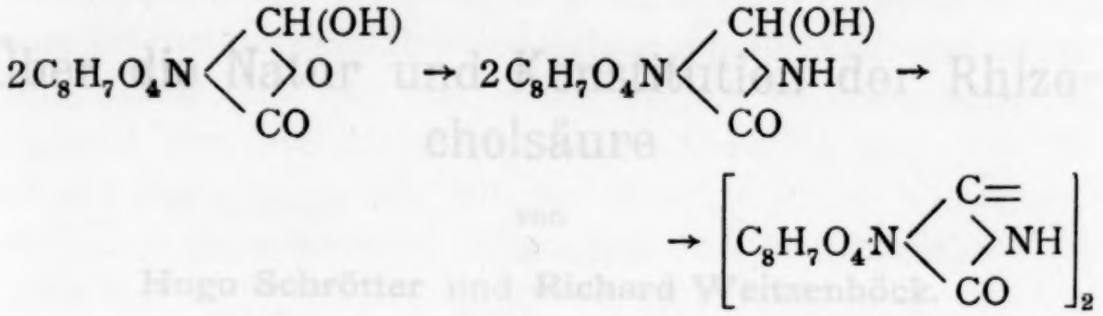
Dieser Stoff ist vielleicht identisch mit dem gleich zusammengesetzten Bis-Nitro-*m*-Opindolon, welches Bistrzycki und Fink[1] aus Nitroopiansäureamid und Phosphoroxychlorid dargestellt haben.

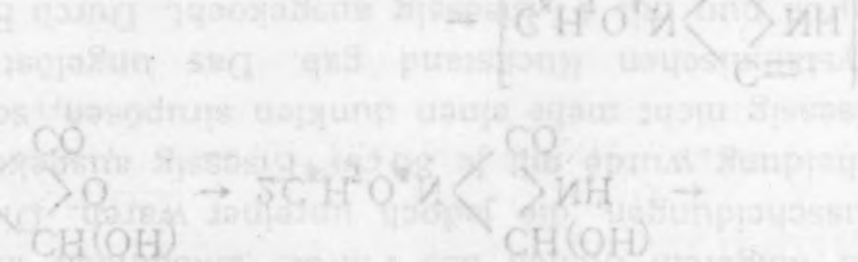
In den Angaben über die Eigenschaften bestehen allerdings einige Abweichungen. Bistrzycki und Fink geben nichts über eine Rotfärbung oberhalb 300° und das Auftreten einer lebhaften Zersetzung bei 320° an, sondern sagen, daß die Substanz bei 325° noch nicht schmilzt. Auch geht nach ihnen die Rotfärbung in konzentrierter Schwefelsäure durch eine Spur Salpetersäure in Gelb über, während die hier beschriebene Substanz mit sehr wenig Salpetersäure zunächst eine dunklere Färbung gibt. Über die Alkalilöslichkeit geben sie nichts an.

Jedenfalls wird der hier beschriebene Stoff wegen seiner Alkalilöslichkeit nicht die Formel haben, welche die genannten

[1] Ber. d. Deutschen chem. Ges. *31*, 934 (1898).

Autoren ihrem Bis-Nitro-*m*-Opindolon zuschreiben, und auch wahrscheinlich nicht die Formel, welche der von Liebermann und Bistrzycki für ihr Bisdimethoxylmetaindolon bevorzugten entsprechen würde. Wahrscheinlich ist er ein Imid, welches in folgender Weise entsteht:





Über die Natur und Konstitution der Rhizocholsäure

von

Hugo Schrötter und **Richard Weitzenböck.**

Mitteilung aus dem chemischen Institut der k. k. Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juli 1908.)

Wir haben in zwei Abhandlungen (Monatshefte für Chemie, 1908) mitgeteilt, daß durch die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure und nachfolgendes Behandeln mit Salpetersäure sowohl aus Cholesterin und Cholalsäure wie auch aus Campher und Terpentinöl eine gut krystallisierende, leicht wasserlösliche Säure entsteht, die wir Rhizocholsäure nannten. Auf Grund unserer Analysen haben wir ihr die Formel $C_8H_6O_7$ zugesprochen und von dieser Formel ausgehend, als wahrscheinlichsten Ausdruck ihrer Konstitution angenommen, daß sie eine Cyklopentadienoxytricarbonsäure ist, wodurch der schon lange gesuchte und vorausgesetzte Zusammenhang dieser Körpergruppen eine bedeutende Stütze erfahren hätte. Wir haben diese unsere Ansicht über die Konstitution unserer Säure aber ausdrücklich als nicht bewiesen bezeichnet und ein weiteres Studium in Aussicht gestellt.

Nachdem wir uns nun eine größere Menge der reinen Säure dargestellt hatten, was bei den geringen Ausbeuten viel Zeit und Mühe erfordert, hat sich bei näherem Studium derselben herausgestellt, daß unsere erwähnte Vermutung über die Konstitution derselben nicht aufrecht zu erhalten ist, sondern dieselbe eine Polycarbonsäure des Benzols, und zwar höchstwahrscheinlich die Benzolpentacarbonsäure

ist, die Friedel und Crafts und später Verneuil[1] aus Holzkohle und Schwefelsäure dargestellt haben. Beweisend dafür ist ihr Verhalten beim Erhitzen. Es sublimiert hierbei unter CO_2 Abspaltung Pyromellithsäure, respektive ihr Anhydrit, das beim Umkrystallisieren aus Wasser Pyromellithsäure liefert, die alle bekannten Eigenschaften zeigt. Auch die Analysen, von denen wir nur die Prozentzahlen anführen wollen, haben es bestätigt.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_6O_8$
C	47·15	47·33	47·24
H	3·12	2·96	2·38

Unsere (l. c.) mitgeteilten Analysen der Rhizocholsäure zeigen durchaus einen etwas höheren Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff, als einer Pentacarbonsäure entsprechen würde, was wahrscheinlich auf eine durch Umkrystallisieren aus Wasser nicht zu trennende Verunreinigung mit einer Tetracarbonsäure zurückzuführen ist.

	Rhizocholsäure aus			Berechnet für $C_{11}H_6O_{10}$
	Cholesterin	Cholalsäure	Campher	
C	44·97	45·09	44·3	44·3
H	2·39	2·02	2·44	2·0

Durch diesen Nachweis, daß die Rhizocholsäure Benzolpentacarbonsäure ist, ist nun die Möglichkeit, ja sogar Wahrscheinlichkeit gegeben, daß dieselbe durch eine sekundäre Reaktion entsteht, indem sich zuerst Kohle abscheidet und diese dann zur Benzolpentacarbonsäure oxydiert wird. Zum mindesten kann ein solcher Einwurf schwer oder gar nicht entkräftet werden. Wir können deshalb die Bildung der Rhizocholsäure nicht mehr als Beweis für die Zusammengehörigkeit des Cholesterins und der Cholalsäure mit den Terpenen ansehen und müssen die darausgezogenen Schlüsse zurückziehen.

[1] C., 1901, II, 108.

Schließlich fühlen wir uns verpflichtet, noch folgendes besonders hervorzuheben: Im Verlauf der eben mitgeteilten Untersuchung und ehe wir die Identität des Sublimats mit der Pyromellithsäure festgestellt hatten, erhielten wir ein Schreiben des Herrn Professor Dr. A. Windaus aus Freiburg i. Br., worin er uns mitteilt, daß er unsere Versuche nachgemacht hat und die Rhizocholsäure eine Benzolpolycarbonsäure, unter den von ihm eingehaltenen Bedingungen, ein Gemenge von Pyromellithsäure und Mellophansäure ist. Er teilt uns auch gleichzeitig mit, daß er schon früher aus Cholesterin und konzentrierter Schwefelsäure Pyromellithsäure erhalten hat. Wir wurden durch die Mitteilung gleich auf den richtigen Weg gewiesen und erlauben uns auch an dieser Stelle Herrn Professor A. Windaus für sein liebenswürdiges Entgegenkommen unseren besten Dank auszusprechen.

Die Sauerstoffabsorption der elektrokondensierten Körper

von

S. M. Losanitsch.

Aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Belgrad.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juni 1908.)

In der letzten Mitteilung[1] wurde gezeigt, wie sich vermöge der dunklen elektrischen Entladung die Körper wie Acetylen oder Äthylen für sich oder neben Wasserstoff, Methan, Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff, zu hochmolekularen Körpern kondensieren können. Im allgemeinen verläuft diese Elektrokondensation der Kohlenwasserstoffe selbst unter Freiwerden von Wasserstoff und es resultieren zwei Arten von Produkten. Die einen sind meistens fest, unlöslich und enthalten weniger Wasserstoff, die anderen sind Flüssigkeiten, lösen sich in Alkohol oder Äther auf, sind wasserstoffreicher als die Kohlenwasserstoffe, aus welchen sie entstanden sind, und stellen offenbar sekundäre Reaktionsprodukte dar, deren Entstehung, wie wir später sehen werden, durch den befreiten Wasserstoff bedingt ist, erreichen aber niemals die Zusammensetzung C_nH_{2n}, wenn auch ein Gemenge von Paraffinen und Wasserstoff zur Anwendung gebracht wird. Der Größe ihres Moleküls nach, das in einigen Fällen auch bestimmt wurde, sind diese elektrokondensierten Produkte neben den höchsten bekannten Kohlenwasserstoffen zu stellen. Manche der oben angeführten Körper besitzen die Eigenschaft, Sauerstoff aus der Luft zu absorbieren, Jod aus Jodkalium in Freiheit zu setzen und auf die photo-

---

[1] Glas, *54*, 219; *73*, 253; Ber. der Deutschen chem. Ges., *31*, 135; *40*, 4657.

graphische Platte einzuwirken, ohne, wie Giesel nachgewiesen hat, die sonstigen Eigenschaften radioaktiver Körper zu besitzen. Die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs steht, wie früher in einigen Fällen nachgewiesen, in atomarem Verhältnisse zu Kohlenstoff und Wasserstoff. In der vorliegenden Arbeit werden die früheren Angaben erweitert und die höchste Sauerstoffmenge, welche die elektrokondensierten Körper zu absorbieren vermögen, bestimmt.

Die Kondensationenen wurden in denselben Apparaten wie früher bewirkt. Es stellte sich heraus, daß ihr Verlauf durch die Form des Apparates selbst bedingt ist, anderseits daß der freigewordene Wasserstoff einen großen Einfluß auf den Gang der Reaktion auszuüben vermag. Aus Äthylen bildet sich $C_{24}H_{44}$,[1] wenn der entstandene Wasserstoff durch frisches Äthylen nicht verdrängt wird; erneuert man das Gas im Elektrisator schneller oder langsamer, so tritt die Bildung von $C_{20}H_{32}$, $C_{26}H_{44}$ oder $C_{18}H_{32}$ ein, also immer wasserstoffärmere Produkte. Acetylen verhält sich anders. Der feste Anteil ist immer nach der Formel $C_{48}H_{46}$ zusammengesetzt, der flüssige ist aber immer wasserstoffreicher $C_{48}H_{50}$, $C_{40}H_{44}$ und $C_{40}H_{50}$. Die Kondensationsprodukte, erhalten aus Acetylen, Acetylen und Wasserstoff, Methan oder Äthylen oder aus Äthylen, Äthylen und Methan, absorbieren an der Luft Sauerstoff, was erst nach längerer Zeit zum Stillstehen kommt, womit auch zu gleicher Zeit die Einwirkung auf die photographische Platte sowie die Fähigkeit, Jod aus Jodkalium zu befreien, erlischt. Die emanationartige Wirkung, die unzweifelhaft durch minimale Ozonmengen verursacht ist, tritt so lange auf, solange sich chemische Prozesse abspielen.

Ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften nach werden die elektrokondensierten Produkte offenbar einer be-

---

[1] Hier wie auch in anderen Fällen konnte der Kohlenwasserstoff selbst nicht isoliert werden, da er viel zu leicht Sauerstoff aufnimmt. Wenn aber die Rede von einem solchen ist, dann bezieht sich immer diese Bezeichnung auf die zugrundeliegenden Kohlenwasserstoffe dieser sauerstoffhaltigen Körper. Die empirischen Formeln dieser sauerstoffhaltigen Körper werden abgeleitet, indem die Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff unter Weglassen derjenigen des Sauerstoffs auf 100 umgerechnet werden.

sonderen Klasse zyklischer, ungesättigter Verbindungen angehören, worauf ich schon früher hingewiesen habe. Eine Bestätigung dieser Vermutung ist in der Eigenschaft des kondensierten Acetylens, das bis 14 Atome Sauerstoff aufnimmt, ohne daß dadurch die Sättigungskapazität der in diesem Moleküle vorhandenen Kohlenwasserstoffatome erschöpft wird, zu erblicken. Dasselbe gilt auch für das kondensierte Äthylen, das durch die Sauerstoffaufnahme in $(C_{12}H_{22}O)_2$ übergeht, welches aber kein Brom mehr addiert, was erfolgen sollte, wenn es aliphatisch wäre. Ein analoges Verhalten zeigen andere im experimentellen Teile näher zu besprechenden Kondensationsprodukte. Aus Acetylen und Schwefelwasserstoff oder schwefliger Säure sowie aus Äthylen und Schwefelwasserstoff oder Kohlenoxyd erhaltene Produkte ziehen keinen Sauerstoff an.

Der in diesen Kondensationsprodukten enthaltende Sauerstoff ist chemisch gebunden, da er z. B. in $(C_{12}H_{22}O)_2$, dem einzigen ohne Zersetzung destillierbaren Körper, vor und nach der Destillation in obigem Verhältnisse aufgefunden wird. Es ist am wahrscheinlichsten, daß sich bei der Sauerstoffaufnahme nur die doppelten Bindungen beteiligen, auf welche Sauerstoff addiert wird. Diese Additionsprodukte können entweder äthylenoxydartig gebaut sein oder unter Annahme einer Umlagerung Ketone sein.

$$-CH=CH- + O \begin{cases} \nearrow -CH-CH- \\ \searrow -CO-CH_2- \end{cases}$$

Aus der Menge des addierten Sauerstoffs kann ein Rückschluß auf die kleinste Anzahl der vorhandenen Doppelbindungen gezogen werden.

Die Eigenschaft, Sauerstoff aus der Luft anzuziehen, kommt meines Wissens keinen anderen künstlichen Kohlenwasserstoffen als diesen zu, wohl aber manchem komplizierten, natürlichen, ausschließlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Körper, wie Erdöl, Kautschuk, Guttapercha, Terpentin, ferner auch manchen Harzen zu. Vielleicht besteht

zwischen beiden Arten Körper auch eine Analogie im molekularen Bau.

Über die Konstitution der elektrokondensierten Kohlenwasserstoffe läßt sich gegenwärtig mit Bestimmtheit noch recht wenig sagen. Als festgestellt ist nur ihre zyklische Natur zu betrachten. Die theoretischen Spekulationen über die Größe, die Anzahl und die Bindungsweise dieser Ringe und eventuell ihrer Seitenketten, die so leicht Sauerstoff aufnehmen, wären verfrüht und müssen dahingestellt bleiben, solange keine weiteren experimentellen Tatsachen aufgefunden werden.

An dieser Stelle muß ich besonders betonen, daß man sich der guten Übereinstimmung der analytischen Befunde mit den aufgestellten Formeln mit einiger Vorsicht gegenüberstellen muß, solange es nicht gelingt, einige physikalisch besser definierte und chemisch näher untersuchte Abkömmlinge oder Abbauprodukte rein darzustellen. Wir wissen zurzeit nicht, ob diese weder durch Destillation noch Krystallisation gereinigten Produkte auch wirklich einheitlich sind; andrerseits ist es unmöglich, allein durch die Analysen zu entscheiden, ob sich z. B. in kondensiertem Acetylen tatsächlich aus 24 Molekülen oder einigen mehr oder weniger 2 Atome Wasserstoff abgespalten haben. Aus diesem Grunde sollen die bisherigen analytischen Ergebnisse vorläufig nur als mittlere Werte angesehen werden.

Jovitschitsch[1] hat vor einigen Monaten Äthylen und Acetylen kondensiert und gefunden, daß die Summe von Kohlenstoff und Wasserstoff 7%, beziehungsweise 22% geringer als 100 ist, was bei weitem außerhalb der Größe der analytischen Fehler liegt, und geglaubt, »daß an die Berthelotsche Angabe, daß diese Kondensationsprodukte begierig Sauerstoff aufnehmen, gar nicht zu denken ist«. Eine Aufklärung dieser mangelhaft durchgeführten Beobachtungen hat der Verfasser nur noch in der »Transformation der Elemente« erblickt, indem er meint: »Somit wären diese Kondensationsprodukte keine einfachen Kohlenwasserstoffe, sondern Verbin-

---

[1] Glas, *73*, 286; Sitzungsber. der k. Akad. der Wiss. in Wien, Bd. CXVI, Abt. IIb, p. 1241 und 1245.

dungen mit noch einem entweder bekannten oder unbekannten Element, zu dessen Bildung die Einwirkung dunkler elektrischer Entladung auf gasförmiges Äthylen oder Acetylen den Anlaß gegeben hatte«. Wie »der rätselhafte Mangel an Kohlenstoff bei den Kondensationsprodukten von Äthylen und Acetylen« erklärt wird, das haben wir oben schon gesehen.

Die Behauptung, daß »beide Kondensationsprodukte, besonders das Acetylen, stark radioaktive Eigenschaften besitzen«, beruht ebenfalls auf einem Irrtum.

Experimenteller Teil.

Das Äthylen kondensiert sich, wie ich früher zeigte, zu $C_{24}H_{44}$ unter Freiwerden von Wasserstoff, eine Beobachtung, die auch Berthelot gemacht hatte. Dieses Kondensationsprodukt setzt drei Doppelbindungen voraus, wenn ihm eine aliphatische Struktur zukommt. Durch die Aufnahme von 2 Atomen Sauerstoff werden zwei Doppelbindungen gesättigt, aber das Produkt addiert auch kein Brom mehr, also der zugrundeliegende Kohlenwasserstoff ist ein zyklischer. Der bei der Kondensation befreite Wasserstoff beteiligt sich an der Reaktion, er hemmt sie bedeutend und, wenn frühzeitig entfernt, verursacht die Bildung von Produkten wechselnder Zusammensetzung mit weniger Wasserstoff.

	Ber. für $C_{20}H_{32}O$	Gefunden 1	Ber. für $C_{26}H_{44}O_2$	Gefunden 2	Gefunden 3	Ber. für $C_{18}H_{32}O$	Gefunden 4
C ..	83·33	83·12	80·41	80·08	79·78	81·82	81·78
H ..	11·11	11·14	11·34	11·28	11·27	12·12	12·16
O ..	5·56	5·74	8·25	8·64	8·95	6·06	6·06

Die in den Analysen 1, 3 und 4 verwendeten Substanzen waren eintägiger Einwirkung der Luft ausgesetzt, die Analyse 2 entspricht einer Substanz, die mehrere Tage in Sauerstoff verweilte. Durch die Umrechnung der Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte dieser Analysen unter Weglassung des Sauerstoffs wird die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe selbst erhalten.

	Ber. für $C_{20}H_{32}$	Gefunden	Ber. für $C_{26}H_{44}$	Gefunden		Ber. für $C_{18}H_{32}$	Gefunden
C ..	88·23	88·18	87·64	87·65	87·62	87·1	87·02
H ..	11·77	11·82	12·36	12·35	13·38	12·9	12·98

Jovitschitsch hat vor einigen Monaten Äthylen kondensiert und ein Produkt erhalten, dem er die empirische Formel $C_{30}H_{54}$ auf Grund folgender Analysen zuschreibt:[1]

	Berechnet für $C_{30}H_{54}$	Gefunden 1	Gefunden 2
C	86·96	80·44 (86·18)	79·84 (86·88)
H	13·04	13·82	13·13
Differenz	—	5·74	7·03

Der Verfasser klagt über die Nichtübereinstimmung dieser Analysen mit der Theorie und behält sie doch bei. Hier nimmt der Verfasser etwas vor, was sonst nirgends ausdrücklich erwähnt, aber überall durchgeführt wird. Der Verfasser addiert nämlich ohneweiters den direkt gefundenen Werten für Kohlenstoff die »Differenz bis 100«, also den »transformierten Kohlenstoff«, und bekommt Werte, die ich durch die eingeklammerten Zahlen wiedergebe und merkwürdigerweise mit der Berechnung einigermaßen stimmen.

Rechnet man nur den Kohlenstoff und Wasserstoff obiger Analysen auf 100 um, so bekommt man Werte

	Berechnet für $C_{30}H_{54}$	Berechnet für C_nH_{2n}	Gefunden	
C	86·96	85·7	85·4	85·9
H	13·04	14·3	14·6	14·1

die mit der Formel $C_{30}H_{54}$ nicht, wohl aber mit C_nH_{2n} übereinstimmen. Diesem Befunde nach sollte sich das Äthylen nur polymerisiert gehabt haben, was auch den Ansichten von Jovitschitsch widerspricht.

Auch bei der Kondensation von Acetylen wird die sekundäre Wirkung des freigewordenen Wasserstoffs beobachtet. Sobald in der Röhre mehr von diesem vorhanden ist, bilden sich flüssige Produkte mit wechselnden Mengen von Wasserstoff (7·9 bis 9·7%); der feste Anteil blieb immer von konstanter Zusammensetzung $C_{48}H_{46}$ und zieht an der Luft mit

[1] Sitzungsber. der k. Akad. der Wiss. in Wien, Bd. CXVI, Abt. IIb, p. 1242, 1247.

Begierde Sauerstoff an. Die Analyse 1 stellt ein Produkt dar, das nur einige Stunden der Luftwirkung ausgesetzt war, die Analyse 2 einen solchen, der mehrere Monate im trockenen Exsikkator gestanden, und die Analyse 3 den letzten, nachdem er der Wirkung ozonisierten Sauerstoffs ausgesetzt, dann auf 90° getrocknet war.

	Ber. für $C_{18}H_{46}O_4$	Gefunden	Ber. für $C_{48}H_{46}O_{12}$	Gefunden	Ber. für $C_{48}H_{46}O_{14}$	Gefunden
C ..	83·96	83·88	70·76	70·89	68·25	68·07
H ..	6·71	6·83	5·65	5·75	5·45	5·52
O ..	9·33	9·29	23·59	23·36	26·30	26·41

Die Behauptung von Jovitschitsch,[1] daß sich das Gewicht dieses Kondensationsproduktes auch bei längerem Verweilen an der Luft nicht vermehrt, trifft also nicht zu.

Der flüssige Anteil zieht an der Luft ebenfalls Sauerstoff an und wird fest. Dieser Vorgang spielt sich sehr langsam und meistens an der Oberfläche ab, so daß das Innere auch nach mehreren Monaten noch zähflüssig verbleibt.

	Ber. für $C_{48}H_{50}O_{10}$	Gefunden	Ber. für $C_{40}H_{50}O_8$	Gefunden	Ber. für $C_{40}H_{44}O_6$	Gefunden
C ..	73·3	74·06	72·95	73·85	77·4	76·67
H ..	6·4	6·36	7·60	7·25	7·1	7·02
O ..	20·3	19·58	19·45	18·90	15·5	16·31

Die Kohlenwasserstoffe dieser flüssigen Anteile des kondensierten Acetylens selbst, die wahrscheinlich Gemische sind, besitzen folgende wechselnde Zusammensetzung:

	Ber. für $C_{48}H_{50}$	Gefunden	Ber. für $C_{40}H_{50}$	Gefunden	Ber. für $C_{40}H_{44}$	Gefunden
C ..	92·01	92·1	90·56	90·32	91·6	91·61
H ..	7·99	7·9	9·44	9·68	8·4	9·39

Auch Jovitschitsch hat Acetylen kondensiert und seine »Elementaranalysen ergaben übereinstimmende Werte für Wasserstoff, welche zwischen 6·5 bis 7·0% variierten. Die

[1] Sitzungsber. der d. Akad. der Wiss. in Wien, Bd. CXVI, Abt. IIb, p. 1242.

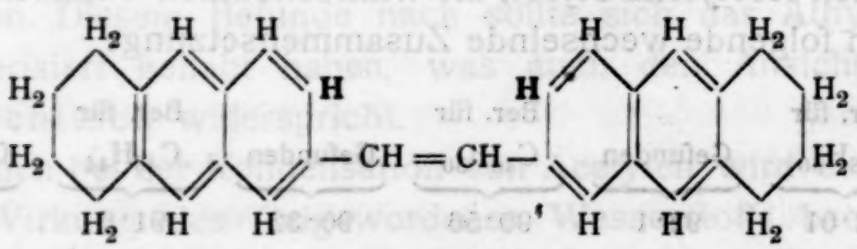
Formel $C_{30}H_{28}$ erfordert 7·22% und die $C_{30}H_{26}$ nur 6·74%, somit ist diese letztere wahrscheinlich die richtigere.«[1] An einer anderen Stelle sind die hier angeführten Werte für Kohlenstoff zu finden,[2] die der aufgestellten Formel nicht entsprechen, wohl aber, nachdem die »Differenz bis 100« den gefundenen Kohlenstoffen addiert wird, welche Werte in Klammern angegeben sind.

	Berechnet für $C_{30}H_{26}$	Gefunden		
C	93·26	71·96 (93·02)	71·96 (93·06)	71·23 (93·13)
H	6·74	6·98	6·94	6·87
O	—	21·06	21·10	21·90

Auch hier werden durch Umrechnung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs obiger Analysen auf 100 Werte erhalten, die nicht mit der aufgestellten Formel, sondern mit $(C_{14}H_{16})$ übereinstimmen, also mehr Wasserstoff enthalten, als ich gefunden habe.

	Berechnet für $C_{30}H_{26}$	$C_{14}H_{16}$	Gefunden		
C	93·26	91·3	91·16	91·2	91·2
H	6·74	8·7	8·84	8·8	8·8

Der Verfasser schreibt dem festen kondensierten Acetylen die Formel zu:[3]



Es ist nicht meine Absicht, mich einzulassen, diese Konstitutionsformel, die jeder experimentellen Grundlage entbehrt,

---

[1] Sitzungsber. der k. Akad. der Wiss. in Wien, Bd. CXVI, Abt. IIb, p. 1250.

[2] Ebenda, Bd. CXVI, Abt. IIb, p. 1242.

[3] Ebenda, Bd. CXVI, Abt. IIb, p. 1252.

zu bekämpfen, sondern ich möchte nur noch bemerken, daß sie, wie schon gesagt, weder den Analysen noch der von Jovitschitsch aufgestellten empirischen Formel entspricht.[1] Es ist wenig wahrscheinlich, daß die Moleküle des festen Anteils des kondensierten Acetylens nur aus 30 Kohlenstoffatomen bestehen, da ich gefunden habe, daß der flüssige Anteil schon mehr als 40 enthält. Es ist selbstverständlich, daß wir diesen »analytischen Anomalien« auch bei den Dibrom- und Tetrabromderivaten des festen kondensierten Acetylens begegnen werden. In den angeführten Analysen stellen die Zahlen in Klammern den gefundenen Kohlenstoff + »Differenz bis 100« dar.

	Berechnet für $C_{30}H_{26}Br_2$	Gefunden	Berechnet für $C_{30}H_{24}Br_4$	Gefunden
C	66·05	46·39 (66·37)	51·26	28·05 (51·72)
H	4·76	4·76	3·41	2·97
Br	21·19	28·87	45·33	45·31
Differenz	—	19·98	—	23·67

Durch die Kondensation des Acetylens und Wasserstoffs oder Acetylens und Methans werden gleiche Produkte erhalten; die festen Anteile haben die empirische Zusammensetzung $(C_6H_8)_n$, die flüssigen $(C_6H_{10})_2$. Der erste zieht Sauerstoff an der Luft an und ist nach der Behandlung mit ozonisierter Luft in $(C_6H_8O_2)_n$ übergegangen. Dieser Körper ist wahrscheinlich zyklisch, da er sonst noch eine Doppelbindung enthalten müßte.

	Berechnet für $(C_6H_8O_2)_n$	Gefunden
C	64·1	64·14
H	7·1	7·13
O	28·8	28·73

Der flüssige Anteil geht nach mehreren Monaten in eine feste, im Inneren noch weiche Substanz über, die 13·1% Sauerstoff enthält, statt der 16·3%, die $(C_6H_{10}O)_2$ erfordert.

---

[1] Die beiden in der obigen Formel fettgedruckten Wasserstoffatome wurden vom Verfasser aus Versehen weggelassen, so daß dieser Konstitutionsformel eigentlich $C_{30}H_{28}$ und nicht $C_{30}H_{26}$ entspricht!

Die Kondensationsprodukte aus Acetylen und Äthylen sind das flüssige $(C_4H_6)_5$ und das feste unlösliche $(C_8H_{10})_n$. Beide Körper nehmen Sauerstoff auf und liefern Produkte, die mit in Betracht gezogenen Formeln nicht übereinstimmen.

Früher wurde angegeben, daß das Kondensationsprodukt aus Acetylen und Kohlenoxyd nach der Sauerstoffaufnahme in $(C_8H_8.CO.O_2)_n$ übergeht. Neuere Versuche zeigten, daß diese Kondensationsprodukte noch mehr Sauerstoff aufzunehmen vermögen ($34 \cdot 4\%$), ohne daß eine Übereinstimmung mit den aufgestellten Formeln erzielt werden konnte.

Über die Struktur des Retens

Dr. Paul [illegible]

Aus dem chemischen Laboratorium der [illegible] Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1892.)

Bamberger und Hooker[1] haben die Konstitution des Retens insoweit aufgeklärt, als sie feststellten, daß dasselbe ein Methylisopropylphenanthren ist; doch haben sie die Untersuchung nicht so weit durchgeführt, daß sie auch die Stellung der beiden Seitenketten bestimmen konnten, und soviel dürfen wir als wahrscheinlich annehmen, daß eine dieser Gruppen in

oder

[1] Annalen, 238, 107 (1887).

Über die Struktur des Retens

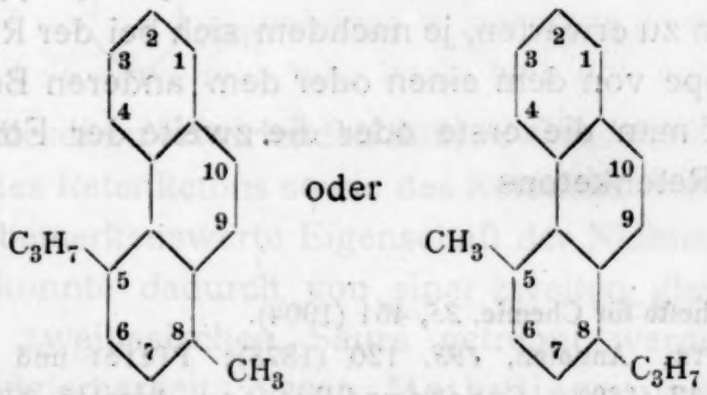
von

Dr. **Paul Lux.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1908.)

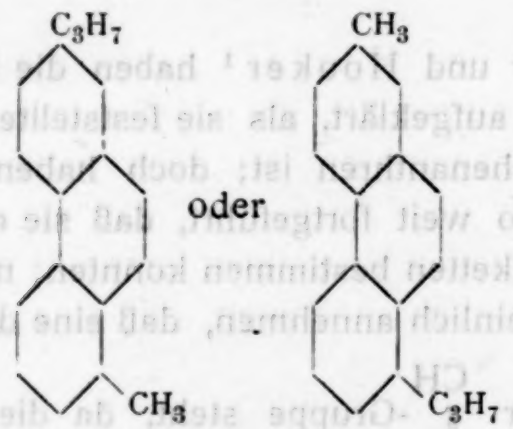
Bamberger und Hooker[1] haben die Konstitution des Retens insoweit aufgeklärt, als sie feststellten, daß Reten ein Methylisopropylphenanthren ist; doch haben sie die Untersuchung nicht so weit fortgeführt, daß sie auch die Stellung der beiden Seitenketten bestimmen konnten; nur soviel durften sie als wahrscheinlich annehmen, daß eine dieser Gruppen in Orthostellung zur $\begin{matrix}\diagdown CH \\ \| \\ \diagup CH\end{matrix}$-Gruppe steht, da die von ihnen dargestellte Biphenyltricarbonsäure die Fluoresceïnreaktion gibt. Aus der »Häufigkeit der Kombination« von $-CH_3$ und $-CH\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3\end{matrix}$ in Parastellung schlossen sie weiter, daß auch im Reten diese beiden Gruppen an einem Benzolring in *p*-Stellung stehen, und geben dem Reten eine dieser beiden Formeln:



[1] Annalen, *229*, 102 ff (1885).

Fortner[1] konnte jedoch in einer Arbeit, welche er im hiesigen Universitätslaboratorium ausgeführt hat, nachweisen, daß eine der Seitenketten in Parastellung zur Biphenylbindung steht; da nach dem oben Gesagten die andere Seitenkette in Orthostellung zur $\begin{matrix}\diagdown\mathrm{CH}\\ \|\\ \diagup\mathrm{CH}\end{matrix}$-Gruppe anzunehmen ist, die Diphenylketondicarbonsäure jedoch weder ein Anhydrid noch die Fluoresceïnreaktion gibt und daher die beiden Seitenketten nicht an demselben Benzolkern gebunden sein können, stellte Fortner für das Reten andere Formeln auf:

I. II.



Für letztere Formeln spricht auch das Resultat meiner Untersuchungen. Spaltet man im Fluorenon die Ketogruppe in der Kalischmelze auf, so entsteht eine 2-Biphenylcarbonsäure (*o*-Phenylbenzoesäure).[2] Bei gleicher Behandlung des dem Fluorenon entsprechenden Retenderivates, des Retenfluorenons,[3] sind nun, da die Formel des Retens und des Retenketons asymmetrisch sind, zwei isomere Methylisopropylbiphenylcarbonsäuren zu erwarten, je nachdem sich bei der Ringöffnung die CO-Gruppe von dem einen oder dem anderen Benzolkerne loslöst. Legt man die erste oder die zweite der Fortner'schen Formel des Retenketons

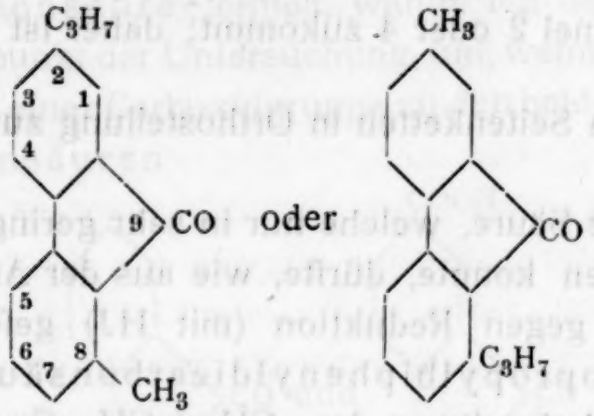
---

[1] Monatshefte für Chemie, *25*, 451 (1904).

[2] Schmitz, Annalen, *193*, 120 (1878); Pictet und Ankersmit, Annalen, *266*, 143 (1891); Graebe und Rateanu, Annalen, *279*, 260 (1894).

[3] Bamberger und Hooker, Annalen, *229*, 135 (1885).

I. II.

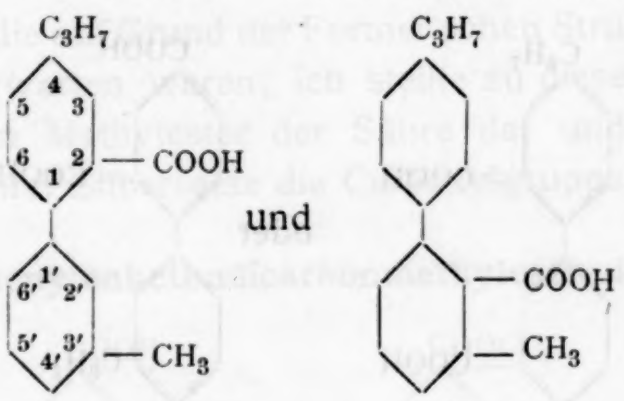


oder

der Betrachtung zugrunde, so sind entweder

I.

1. 2.

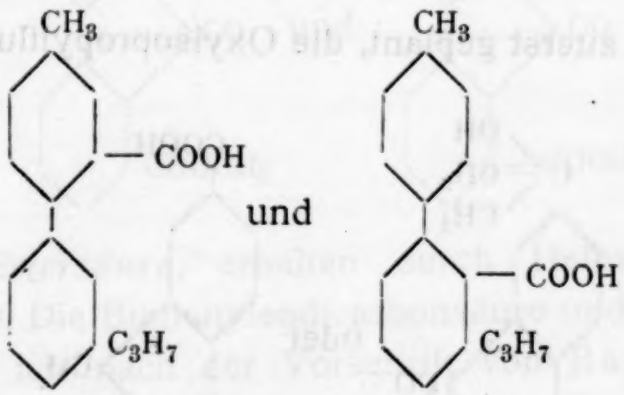


und

oder

II.

3. 4.



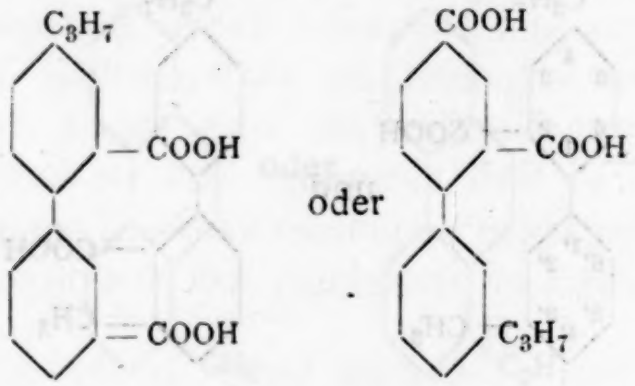
und

möglich.

Eine dieser zu erwartenden Säuren konnte ich aus der Kalischmelze des Retenketons sowie des Retenchinons isolieren; sie zeigte die bemerkenswerte Eigenschaft der Nichtesterifizierbarkeit und konnte dadurch von einer zweiten, gleichzeitig entstehenden zweibasischen Säure getrennt werden. Aus der Nichtesterifizierbarkeit dieser Methylisopropylbiphenyl-2-carbonsäure folgt mit Sicherheit, daß sich eine der Seiten-

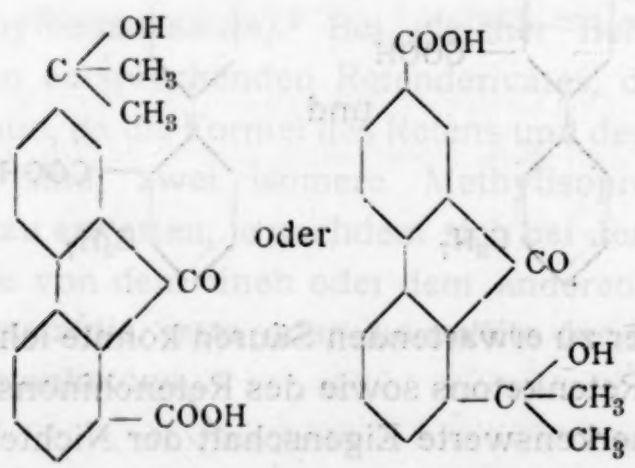
ketten in Orthostellung zur Carboxylgruppe befindet, und der Säure die Formel 2 oder 4 zukommt; daher ist auch im Reten eine der beiden Seitenketten in Orthostellung zur $\begin{matrix}\diagdown CH \\ \| \\ \diagup CH\end{matrix}$-Gruppe.

Die zweite Säure, welche nur in sehr geringer Menge rein erhalten werden konnte, dürfte, wie aus der Analyse und der Beständigkeit gegen Reduktion (mit HJ) gefolgert werden kann, eine Isopropylbiphenyldicarbonsäure sein; doch muß hier die Aufspaltung der $\diagup CH = CH \diagdown$-Gruppe nach dem anderen Benzolring hin erfolgt sein, da die Säure leicht den Neutralester bildet; ihre Struktur ist wahrscheinlich durch eine der nachstehenden Formeln auszudrücken:



Experimenteller Teil.

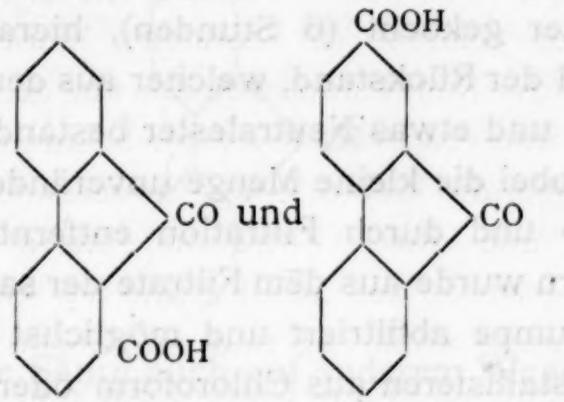
Es war zuerst geplant, die Oxyisopropylfluorenoncarbonsäure [1]



abzubauen; da ich jedoch bei dem Versuch der Darstellung dieser Säure trotz genauer Einhaltung der von Bamberger

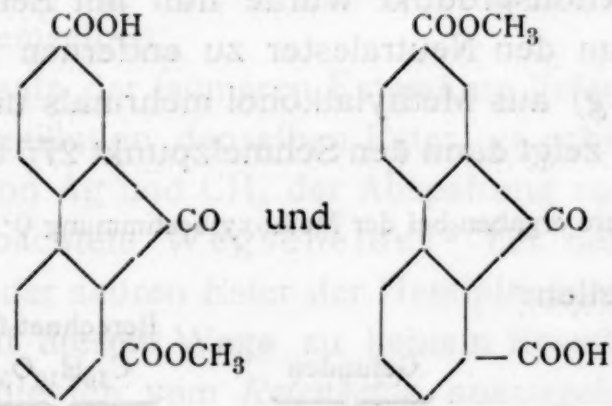
[1] Bamberger und Hooker, Annalen, *229*, 146 (1885).

und Hooker gegebenen Vorschriften fast nur Diphenylenketondicarbonsäure[1] erhielt, wählte ich dann diese Säure als Ausgangspunkt der Untersuchung, um, wenn möglich, durch Abspaltung je einer Carboxylgruppe zu den beiden Fluorenonmonocarbonsäuren



zu gelangen, die auf Grund der Fortner'schen Strukturformel des Retens zu erwarten waren; ich stellte zu diesem Zwecke die beiden sauren Methylester der Säure dar und wollte durch Destillation ihrer Silbersalze die Carboxylgruppe entfernen.

Biphenylenketondicarbonmethylestersäuren.



Erste Estersäure, erhalten durch Halbverseifung des Neutralesters. Die Biphenylendicarbonsäure und ihren Neutralester stellte ich nach der Vorschrift von Bamberger und Hooker[2] dar und fand die Angaben derselben bestätigt; nur zeigte mein Neutralester nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol einen etwas höheren Schmelzpunkt (188 bis 189° [korr.], Bamberger und Hooker 184°).

---

[1] Bamberger und Hooker, Annalen, *229*, 151 (1885).

[2] Annalen, *229*, 151 und 154 (1885).

Der Neutralester wurde mit der fünffachen Menge Benzol übergossen und in die siedende Flüssigkeit im Verlauf einer halben Stunde die berechnete Menge einer (fast normalen) methylalkoholischen Kalilauge zufließen gelassen und unter Rückflußkühlung bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion weiter gekocht (6 Stunden), hierauf zur Trockne verdampft und der Rückstand, welcher aus dem Kaliumsalz des sauren Esters und etwas Neutralester bestand, in Wasser aufgenommen, wobei die kleine Menge unveränderter Neutralester ungelöst blieb und durch Filtration entfernt werden konnte; durch Ansäuern wurde aus dem Filtrate der saure Ester gefällt, an der Saugpumpe abfiltriert und möglichst trocken gesaugt. Durch Umkrystallisieren aus Chloroform oder viel Benzol gereinigt, schmolz die Estersäure bei 260 bis 261° (korr.)

Zweite Estersäure, erhalten durch partielle Esterifizierung der Säure. 10 *g* Dicarbonsäure wurden mit 100 cm^3 Methylalkohol gekocht und in die siedende Flüssigkeit 25 Minuten trockenes Salzsäuregas eingeleitet, hierauf auf 30 cm^3 eingeengt, erkalten gelassen und filtriert; das so gewonnene Reaktionsprodukt wurde nun mit Benzol mehrmals ausgekocht, um den Neutralester zu entfernen und der Rückstand (zirka 2 *g*) aus Methylalkohol mehrmals umkrystallisiert; die Estersäure zeigt dann den Schmelzpunkt 275 bis 277° (korr.).

0·1915 *g* Estersäure ergaben bei der Methoxylbestimmung 0·1497 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

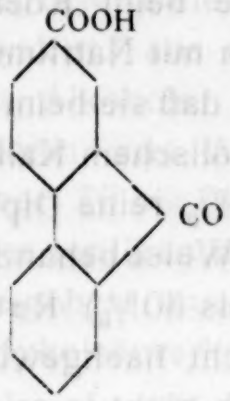
	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{10}O_5$
OCH_3	10·32	11·00

Die beiden Estersäuren zeigen die gelbe Farbe der Säure, sind in Wasser unlöslich und in den organischen Lösungsmitteln wenig löslich.

Welche der beiden obigen Formeln der ersten oder der zweiten Estersäure zukommt, konnte, wie aus Nachstehendem hervorgeht, bisher nicht sichergestellt werden.

Aus diesen beiden Estersäuren wurden die Silbersalze dargestellt und dieselben im Vakuum trocken destilliert. Das Silbersalz der ersten Estersäure lieferte neben etwas Fluorenon

den Methylester der Fluorenonmonocarbonsäure, welche Bamberger und Hooker[1] bei der Destillation des neutralen Silbersalzes der Biphenylenketondicarbonsäure erhielten



Fortner hat diese Säure auch auf anderem Wege (ausgehend vom 2-Nitrofluorenon) erhalten und so die Struktur dieser Säure als 2-Fluorenoncarbonsäure bewiesen und auch deren Methylester dargestellt; der von mir erhaltene Methylester war nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol vollkommen rein und schmolz bei 186 bis 187° (korr.) (Fortner 181°) und erwies sich durch den Mischschmelzpunkt mit einem nach den Angaben Fortner's hergestellten Ester als identisch mit demselben.

Das Silbersalz der isomeren Estersäure lieferte als Hauptprodukt der Destillation denselben Ester; es scheint daher ein Platzwechsel von Ag und CH_3 der Abspaltung vorauszugehen. Ähnliches beobachtete Wegscheider[2] bei der Destillation der Silbersalze der sauren Ester der Hemipinsäure.

Da ich auf diesem Wege zu keinem Resultate gelangen konnte, versuchte ich vom *Retenketon* auszugehen und dasselbe in der Kalischmelze aufzuspalten.

Bamberger und Hooker[3] empfehlen als beste Darstellungsmethode des Retenketons die Destillation von Retenchinon mit Bleioxyd, machen jedoch keine Angaben über die Ausbeute; ich erhielt dabei 8 bis 10% Retenketon und konnte auch durch Arbeiten im Vakuum die Ausbeute nicht verbessern. Auch die Darstellung aus Retenglykolsäure durch Oxy-

---

[1] Annalen *229*, 158 (1885).

[2] Monatshefte für Chemie, *16*, 96 und 102 (1895).

[3] Annalen, *229*, 138 (1885).

dation erwies sich als unzweckmäßig. Die *Retenglykolsäure* erhielt ich, gegen meine Absicht, als ich Retendiphensäure darstellen wollte; Bamberger und Hooker[1] erhielten letztere in äußerst geringer Menge beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Retenchinon mit Natriumamalgam. R. Meyer und O. Spengler[2] geben an, daß sie beim Kochen von Phenanthrenchinon mit methylalkoholischem Kali (10%) neben wenig Diphenylenglykolsäure 76% reine Diphensäure erhalten haben; Retenchinon, auf gleiche Weise behandelt, lieferte jedoch in wechselnder Ausbeute (10 bis 30%) Retenglykolsäure; Retendiphensäure konnte nicht nachgewiesen werden. Die Retenglykolsäure erhielt ich nicht in reinem Zustande, da sie, wie Bamberger und Hooker[3] schon angeben, beim Freimachen durch Säuren sofort verharzt; doch gelang es, den mit Methylalkohol und Salzsäuregas dargestellten Methylester durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Petroläther unter Zusatz von Tierkohle rein darzustellen; sein Schmelzpunkt liegt bei 112 bis 113° (korr.).

0·2162 *g* Methylester ergaben bei der Methoxylbestimmung 0·1700 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{20}O_3$
OCH_3	10·38	10·52

Das Silbersalz der Retenglykolsäure wurde schon von Bamberger und Hooker beschrieben.[4]

0·3503 *g* Silbersalz gaben 0·0970 *g* Silber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{17}O_3Ag$
Ag	27·7	27·74

[1] Annalen, *229*, 128 (1885).
[2] Berl. Ber., *38*, 440 (1905).
[3] Annalen, *229*, 134 (1885).
[4] L. c.

Daß hier wirklich die Retenglykolsäure vorlag, ergibt sich auch aus folgenden Eigenschaften der Säure.

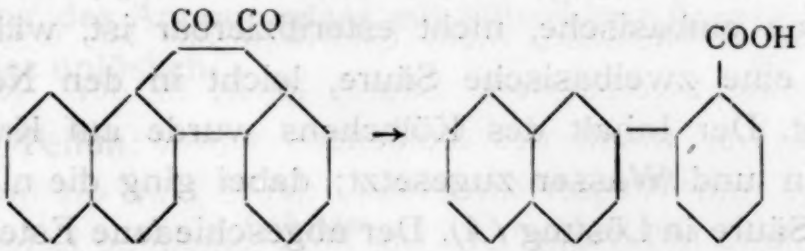
Nach den Angaben von J. Schmidt und K. Bauer [1] mit Essigsäureanhyrid gekocht, lieferte die Säure das zu erwartende, von Bamberger und Hooker [2] aus dem Retenfluorenalkohol dargestellte Acetat dieses Alkohols; dasselbe schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 67 bis 69° (Bamberger und Hooker 70 bis 71°). Ferner zeigte diese Säure die Eigenschaft der tertiären α-Oxysäuren, durch Oxydation in Ketone überzugehen; auch wirkt Thionylchlorid ebenso wie auf Diphenylglykolsäure [3]

$$C_6H_5—C\begin{<}\begin{matrix}OH\\COOH\\C_6H_5\end{matrix}$$

unter Benzophenonbildung auf Retenglykolsäure unter Retenfluorenonbildung ein.

Methylisopropylbiphenyl-2-carbonsäure.

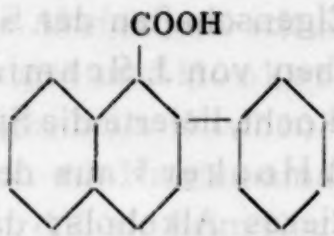
Ich stellte diese Säure zuerst dar, indem ich Retenketon gemengt mit Bleisuperoxyd in geschmolzenes Ätzkali (180°) eintrug; dabei entsteht die Säure in guter Ausbeute (50 bis 60%); da jedoch das Retenketon nur in geringer Menge aus Retenchinon erhalten werden konnte, versuchte ich diese Säure direkt durch Verschmelzen des Retenchinons mit Ätzkali darzustellen; es war zu erwarten, daß auch das Retenchinon diese Säure liefert, da Graebe und Hönigsberger [4] aus dem Chrysochinon auf diese Weise die beiden isomeren Chrysensäuren erhielten:



Chrysochinon α-Chrysensäure

[1] Berl. Ber., *38*, 3758 (1905).
[2] Annalen, *229*, 142 (1885).
[3] H. Meyer, Monatshefte für Chemie, *22*, 698 (1901).
[4] Annalen, *311*, 269 (1900); *335*, 129 (1904).

und



β-Chrysensäure

Ich arbeitete nach der Vorschrift, die Graebe und Hönigsberger[1] für die Darstellung der Chrysensäuren angeben, jedoch bei etwas höherer Temperatur.

20 *g* Chinon wurden mit 28 *g* Bleisuperoxyd vermischt und das Gemenge im Verlaufe einer halben Stunde in eine auf 250 bis 270° erhitzte Schmelze von 70 *g* Kaliumhydroxyd und 20 cm^3 Wasser eingetragen und unter Umrühren noch eine halbe Stunde auf dieser Temperatur erhalten; die erkaltete Schmelze wurde in Wasser aufgenommen und das zum großen Teile unangegriffene Bleisuperoxyd mehrmals mit Wasser ausgekocht, die vereinigten Flüssigkeiten fast neutralisiert und filtriert; aus dem Filtrate schieden sich beim Ansäuern harzige Klumpen ab, die in Äther gelöst wurden; die abgehobene ätherische Lösung wurde durch Schütteln mit Chlorcalcium getrocknet, hierauf in ein Kölbchen filtriert, der Äther abdestilliert, der Rückstand in absolutem Methylalkohol gelöst und durch Sättigen mit Chlorwasserstoffgas und darauffolgendem Kochen unter weiterem Durchleiten des Gases esterifiziert. Es zeigte sich, daß die Esterifizierung auch bei längerer Behandlung unvollständig blieb; der Grund liegt darin, daß hier ein Gemenge zweier Säuren vorliegt, von denen die eine, eine einbasische, nicht esterifizierbar ist, während die andere, eine zweibasische Säure, leicht in den Neutralester übergeht. Der Inhalt des Kölbchens wurde auf Krystallsoda gegossen und Wasser zugesetzt; dabei ging die nicht esterifizierte Säure in Lösung *(A)*. Der abgeschiedene Ester, welcher auch den größten Teil der Verunreinigungen enthielt, wurde mit Äther ausgeschüttelt; aus dieser Lösung blieb beim Verjagen des Äthers ein öliger Rückstand *(B)* zurück.

---

[1] Annalen, *311*, 269 (1900); *335*, 129 (1904).

Aus der wässerig alkalischen Lösung *A* wurde die nicht-esterifizierbare Säure mit Salzsäure gefällt und mit Äther ausgeschüttelt; nach dem Abdestillieren des Äthers blieb eine krystallisierte, schwach gelblich gefärbte Säure (Ausbeute 10 bis 16%) zurück, welche bei 80 bis 100° schmolz; durch Umkrystallisieren aus Eisessig oder Petroläther stieg der Schmelzpunkt auf 132 bis 134° (korr.); diese Säure, welche aus dem Retenketon (Temperatur der Schmelze 180°) sowie aus dem Retenchinon (auch ohne Zusatz von Bleisuperoxyd) auf gleiche Weise erhalten werden kann, ist im reinen Zustande farblos, krystallisiert in Oktaedern und ist in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigäther leicht, in Petroläther schwieriger löslich, in Wasser unlöslich.

0·1679 *g* Säure gaben bei der Verbrennung 0·4957 *g* Kohlendioxyd und 0·1023 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{18}O_2$
C	80·52	80·27
H	6·83	7·14

0·5790 *g* Säure (gelöst in Alkohol) wurden durch 22·75 cm^3 $^1/_{10}$ normaler Lauge neutralisiert.

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{18}O_2$
Molekulargewicht	254	254·1

Das Silbersalz der Säure, welches beim Fällen der wässerigen Lösung des Ammonsalzes mit Silbernitrat flockig ausfiel, ist in Wasser unlöslich.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{17}O_2Ag$
Ag	29·91	29·83

Wird die Säure mit Thionylchlorid übergossen, so geht sie schon bei Zimmertemperatur nach kurzer Zeit in Retenketon über.

Destilliert man die Säure mit Kalk oder Natronkalk oder ihr Bariumsalz mit Natriummethylat (nach den Angaben von Mai[1]), so findet nicht Abspaltung von CO_2 und Kohlenwasserstoffbildung, sondern Fluorenonringschließung statt, und Retenketon bildet sich; bei der Destillation des Silbersalzes im Vakuum unter Durchleiten eines kapillaren Wasserstoffstromes destillierte die Säure über.[2]

Aus dem esterifizierten Teile der in der Kalischmelze erhaltenen Säuren konnte eine zweite Säure isoliert werden. Der ölige Rückstand *(B)* wurde mit alkoholischem Kali verseift, hierauf mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure fast neutralisiert und der Alkohol durch Kochen verjagt; der erkalteten Lösung setzte ich etwas Barytwasser und Chlorbariumlösung zu und konnte durch Einleiten von Kohlensäure einen Teil der Schmieren mit dem Bariumcarbonat fällen. Beim Ansäuern des Filtrates mit Salzsäure fiel ein gelb gefärbter, harziger Niederschlag aus, welcher in Methylalkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht wurde; nach dem Abdampfen des Filtrates blieb ein nur noch schwach gelblich gefärbter, nicht krystallisierter Rückstand, welcher mit Methylalkohol und Chlorwasserstoffgas esterifiziert wurde. Der entstandene Ester wurde unter Zusatz von Tierkohle aus Methylalkohol und aus Petroläther umkrystallisiert und stellt ein rein weißes, mikrokrystallinisches Pulver dar, welches bei 93 bis 95° (korr.) schmilzt (Ausbeute aus 100 *g* Retenchinon 0·3 *g*).

0·1831 *g* Ester gaben bei der Methoxylbestimmung 0·2593 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für			
		$C_{12}H_7\langle^{COOCH_3}_{CH_3}_{C_3H_7}$	$C_{12}H_7\langle^{(COOCH_3)_2}_{CH_3}$	$C_{12}H_7\langle^{(COOCH_3)_2}_{C_3H_7}$	$C_{12}H_7\langle^{(COOCH_3)_2}_{C_3H_7O}$
OCH_3	18·7	11·5	21·8	19·9	18·9

[1] Berl. Ber., *22*, 2133 (1889).

[2] Ähnliche Beobachtungen bei Silbersalzen anderer Säuren: Gerhardt und Cahours, Annalen, *38*, 80 (1841), Wegscheider und Kusy, Monatshefte für Chemie, *24*, 807 (1903).

Der Methylester wurde mit alkoholischem Kali verseift. Die freie Säure ist weiß gefärbt, in Wasser und Petroläther unlöslich, in Alkohol und Eisessig leicht löslich und schmilzt bei 247 bis 249° (korr.).

0·1069 *g* Säure, in Alkohol gelöst, verbrauchten 7·50 *cm*³ $^1/_{10}$ normaler Lauge.

	Gefunden
Äquivalentgewicht	143

	Berechnet für			
	$C_{12}H_7 \begin{cases} COOH \\ CH_3 \\ C_3H_7 \end{cases}$	$C_{12}H_7 \begin{cases} (COOH)_2 \\ CH_3 \end{cases}$	$C_{12}H_7 \begin{cases} (COOH)_2 \\ C_3H_7 \end{cases}$	$C_{12}H_7 \begin{cases} (COOH)_2 \\ C_3H_7O \end{cases}$
Äquivalentgewicht	254	134	142	156

In der bei der Titration erhaltenen neutralen Kaliumsalzlösung wurde mit Silbernitrat das in Wasser unlösliche Silbersalz gefällt.

0·1586 *g* Silbersalz, in wenig Ammoniak gelöst und nach Verdünnung mit Wasser mit Jodkaliumlösung gefällt,[1] gaben 0·1474 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden
Ag	42·7

	Berechnet für			
	$C_{12}H_7 \begin{cases} COOAg \\ CH_3 \\ C_3H_7 \end{cases}$	$C_{12}H_7 \begin{cases} (COOAg)_2 \\ CH_3 \end{cases}$	$C_{12}H_7 \begin{cases} (COOAg)_2 \\ C_3H_7 \end{cases}$	$C_{12}H_7 \begin{cases} (COOAg)_2 \\ C_3H_7O \end{cases}$
Ag	29·8	46·0	43·3	42·1

Wie aus den Analysen hervorgeht, liegt hier nicht die isomere Methylisopropylbiphenylcarbonsäure vor, sondern eine zweibasische Säure. Von zweibasischen Säuren sind folgende möglich:

[1] Es wurde diese Methode benützt, um aus dem Filtrate die Säure, von der ich nur geringe Mengen zur Verfügung hatte, wieder gewinnen zu können.

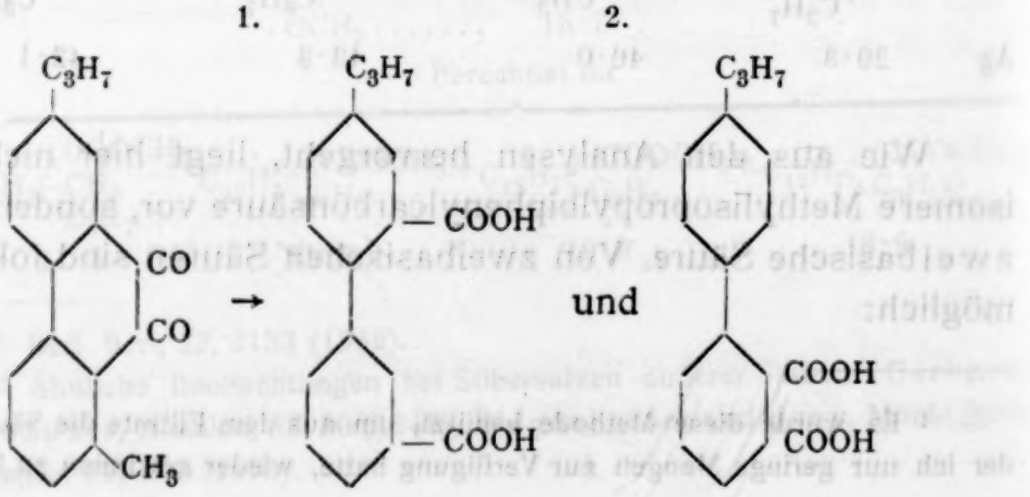
I. II. III.

$$C_{12}H_7\begin{cases}CH_3\\(COOH)_2\end{cases} \qquad C_{12}H_7\begin{cases}C_3H_7\\(COOH)_2\end{cases} \qquad C_{12}H_7\begin{cases}C_3H_7O\\(COOH)_2\end{cases}$$

Von diesen schließen die Analysen die erste sofort aus; die Methoxylbestimmung stimmt allerdings für die dritte recht genau und zeigt, auf die zweite Säure bezogen, eine Abweichung von 1·2%; doch muß ich trotzdem der zweiten Formel, für welche die Titration spricht, während die Silberbestimmung in der Mitte zwischen II und III liegt, den Vorzug, geben, da die Säure im Methoxylkölbchen durch die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure (spezifisches Gewicht 1·27) und Essigsäureanhydrid (zu gleichen Teilen) unverändert geblieben war, wie der Schmelzpunkt der zurückgewonnenen Säure und ein Mischschmelzpunkt zeigten; läge die dritte Säure, eine Oxyisopropylbiphenyldicarbonsäure vor, so wäre die Oxyisopropylgruppe durch die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure sicher zu Isopropyl reduziert worden.

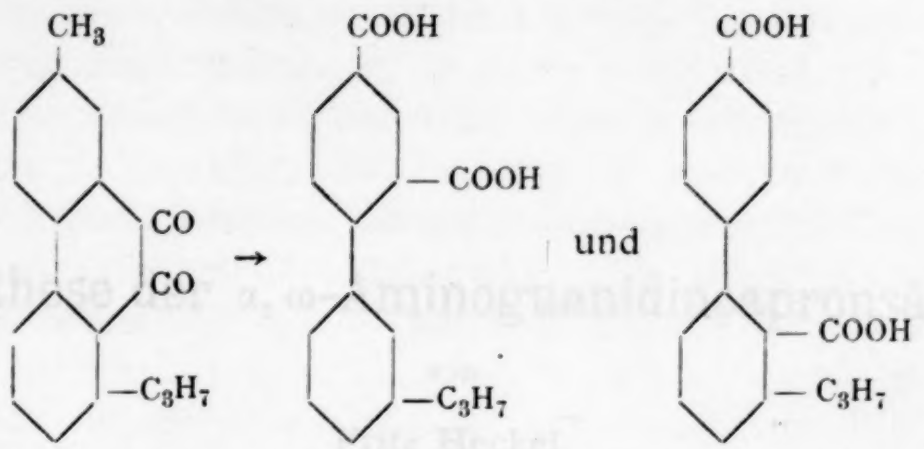
Es ist daher die in der Kalischmelze erhaltene esterifizierbare Säure als eine Isopropylbiphenyldicarbonsäure anzusprechen, welche durch Aufspaltung des Chinonringes und Oxydation von CH_3 zu COOH entstanden ist; es ist die Bildung zweier isomerer Säuren möglich, je nachdem auf welcher Seite die $\begin{cases}CO\\CO\end{cases}$-Gruppe des Retenchinons aufgespalten wird. Ausgehend von den beiden Fortner'schen Formeln, sind entweder

I.



oder II.

3. 4.



zu erwarten. Von diesen sind jedoch 2 und 4 wegen der leichten Bildung des Neutralesters auszuschließen und für die Isopropylbiphenyldicarbonsäure die Formel 1, respektive 3 zu wählen.

Durch die Arbeit Fortner's und meiner Untersuchung ist somit die relative Stellung der Seitenketten sichergestellt, es erübrigt nur noch festzustellen, welche der beiden Seitenketten sich in Meta- und welche in Parastellung zur Biphenylbindung befindet; dies will ich in einer weiteren Arbeit untersuchen.

Zum Schlusse sage ich Herrn Prof. Goldschmiedt für die Anregung zu dieser Arbeit und die stets freundliche Unterstützung bei der Ausführung derselben meinen besten Dank.



Synthese der α, ω-Aminoguanidincapronsäure

von

Fritz Heckel.

Aus dem II. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1908.)

Von den Spaltungsprodukten, welche aus den Eiweißkörpern durch verschiedene Operationen entstehen, gehört der weitaus größte Teil zu den Aminosäuren und deren Derivaten. Hierher gehören auch die drei Hexonbasen Arginin, Lysin und Histidin. Da ja auch höhere Homologe dieser Basen in den Eiweißkörpern vorkommen könnten, so versuchte ich, die dem Arginin homologe Base, welche um ein Kohlenstoffatom reicher ist, synthetisch darzustellen, um ihre Eigenschaften kennen zu lernen und dadurch deren Auffindung zu erleichtern, falls sie unter den Produkten der Hydrolyse von Eiweißstoffen vorkommen sollte.

Das zur Synthese dieser Base notwendige Lysin wurde aus schwerlöslichen Phosphorwolframaten gewonnen, welche durch fraktionierte Fällung eines durch Salzsäure hydrolysierten Caseïns mit Phosphorwolframsäure erhalten worden waren. Die Fällung war in vier Fraktionen mit der gleichen Menge Phosphorwolframsäure vorgenommen worden. Ich verwendete die Fällung II und III. Von der Fällung II verwendete ich 2600, von Fällung III 3400 *g*. Diese Phosphorwolframate wurden getrennt verarbeitet und die Aminosäuren auf die bekannte Weise durch Ätzbaryt in Freiheit gesetzt. Um die Phosphorwolframate vorher in Lösung zu bringen, wurden sie mit

Wasser angerührt und mit Ammoniak versetzt, bis Lösung eingetreten war. Die Lösung des Gemisches der Aminosäuren wurde am Wasserbade bis zur Gewichtskonstanz eingedampft und so ein dicker Syrup erhalten. Dieser wurde mit der zweifachen Menge Wasser und 0·3 Teilen seines Gewichtes fester Pikrinsäure versetzt. Nach kurzer Zeit schied sich ein schwerlösliches Pikrat aus, und zwar wurden aus der Fällung II 128 *g*, aus der Fällung III 102 *g* schwerlösliches Pikrat erhalten. Aus der Fällung IV, von der ebenfalls ein Teil untersucht wurde, war ein schwerlösliches Pikrat nicht mehr zu erhalten, wohl aber ein leichtlösliches, welches sich als Argininpikrat erwies. Es gab nämlich einen deutlichen Schmelzpunkt bei 198°.

Die schwerlöslichen Pikrate wurden mit Alkohol gekocht, um etwa überschüssige Pikrinsäure auszuziehen, und mehrmals aus Wasser umkrystallisiert. Dabei stieg der Schmelzpunkt des Pikrats aus der Fällung II nur langsam von 235 auf 259°, der des Pikrats aus der Fällung III von 233 auf 259° empor. Aus den Mutterlaugen krystallisierten Pikrate aus, welche hauptsächlich aus Argininpikrat bestanden.

Auf diese Weise konnten aus der Fällung II 56 *g*, aus der Fällung III 34 *g* schwerlösliches Pikrat mit dem Schmelzpunkt 259° erhalten werden.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß das Lysin bei der fraktionierten Fällung der Spaltungsprodukte von hydrolisierten Eiweißstoffen mit Phosphorwolframsäure vor dem Arginin ausgefällt wird.

Eine Stickstoffbestimmung des Pikrats gab folgende Zahlen:

0·1228 *g* bei 105° getrocknete Substanz gaben 20·2 cm^3 trockenen N bei 20° und 738 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{17}N_5O_9$	Gefunden
N	18·70	18·61

Das Lysinpikrat wurde in Wasser aufgeschlemmt, mit überschüssiger Salzsäure versetzt und die freigewordene Pikrinsäure mit Äther ausgeschüttelt, bis sie vollständig entfernt war,

was nach siebenmaligem Ausschütteln der Fall war. Hierauf wurde eingedampft und das abgeschiedene Lysindichlorat einmal aus Wasser umkrystallisiert. Auf diese Weise wurden 51 *g* Lysindichlorat erhalten.

Eine Chlorbestimmung ergab folgende Werte:

0·4148 *g* bei 105° getrocknete Substanz gaben 0·1327 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_6H_{14}N_2O_2+2HCl$	Gefunden
Cl.	32·34	32·18

Mit diesem Lysindichlorat wurde nun analog der Argininsynthese von Schulze und Winterstein[1] die Synthese der nächsthöheren Base versucht. Es wurde aber nicht freies Lysin mit freiem Cyanamid zusammengebracht, sondern wie unten beschrieben verfahren.

25 *g* Lysindichlorhydrat wurden in 60 cm^3 Wasser gelöst, mit der berechneten Menge (27·9 *g*, 1 Mol) Cyanamidsilber unter Eiskühlung versetzt. Das Cyanamidsilber wurde in fünf Partien zugesetzt, und zwar wurde die folgende Partie Cyanamidsilber erst dann zugegeben, bis die Reaktion auf freies Cyanamid verschwunden war, was daran erkannt wurde, daß eine herausgenommene Probe mit ammoniakalischer Silberlösung keinen gelben Niederschlag von Cyanamidsilber mehr gab. Dieses trat nach Zugabe der ersten drei Partien nach 10 bis 20 Minuten ein.

Der vierte und fünfte Anteil kondensierte sich auch nach zweiwöchentlichem Stehen nicht vollkommen.

Es wurde nun vom abgeschiedenen Chlorsilber abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen und im Filtrat die Trennung der Basen nach dem Verfahren von Kossel und Kutscher mit der Abänderung vorgenommen, daß statt Silbersulfat Silbernitrat genommen wurde, weshalb die Fällungen in konzentrierterer Lösung vorgenommen werden konnten.

---

[1] Berl. Ber., *32*, III, 3191.

Das Filtrat wurde nämlich auf 1 *l* aufgefüllt und mit konzentrierter Silbernitratlösung versetzt, bis ein herausgenommener Tropfen einen deutlich gelben Niederschlag gab. Hierauf wurde bei 40° mit gepulvertem Ätzbaryt gesättigt, der entstandene Niederschlag abgesaugt und mit konzentrierter Barytlösung gewaschen.

Aus dem Filtrat des Silberniederschlages konnten auf die übliche Weise durch Fällen mit Phosphorwolframsäure 19 *g* Lysindichlorhydrat wiedergewonnen werden. Der Silberniederschlag wurde nun in Wasser aufgeschlemmt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und zur Fällung des Silbers Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Schwefelsilber wurde abgesaugt, dreimal ausgekocht, die vereinigten Filtrate von der überschüssigen Schwefelsäure befreit und zum dicken Sirup eingedampft. Dieser krystallisierte nicht. Der Sirup wurde sodann in 200 cm^3 Wasser gelöst, mit Phosphorwolframsäure gefällt und die Base aus dem Niederschlag durch Ätzbaryt auf die übliche Weise in Freiheit gesetzt. Jedoch wurde das Phosphorwolframat nur in Wasser aufgeschlemmt und nicht durch Zusatz von Ammoniak in Lösung gebracht.

Beim Eindampfen der Filtrate hinterblieb eine stark alkalisch reagierende Base (12 *g* dicker Sirup), welche wieder nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Es wurde nun versucht, die Base als saures oder neutrales Silbersalz abzuscheiden, was aber nicht gelang, da weitgehende Reduktion beim Eindampfen der Lösungen dieser Salze eintrat. Ebenso konnte auch kein krystallisiertes Pikrat erhalten werden. Deshalb wurde der noch übriggebliebene Teil des Sirups mit verdünnter Salpetersäure neutralisiert und mit überschüssigem gefällten Kupferoxyd gekocht, um auf diese Weise das Kupfersalz zu erhalten. Die Lösung, welche nach dem Abfiltrieren des überschüssigen Kupferoxyds zuerst rein blau war, schied beim Eindampfen am Wasserbad schwarze Flocken ab. Von diesen wurde abfiltriert und das Filtrat im Vakuum über Schwefelsäure eindunsten gelassen. Es schieden sich dunkelblaue, krystallinische Plättchen ab, welche nur schwer von der dickflüssigen Mutterlauge zu trennen waren. Die Krystalle wurden einmal aus Wasser umkrystallisiert. Die Ausbeute war aber

sehr gering, weshalb noch einmal 25 *g* Lysindichlorhydrat mit Cyanamidsilber auf die beschriebene Weise behandelt wurden. Diesmal wurde aber so lange gewartet, bis die Reaktion auf Cyanamid vollständig verschwunden war, was nach vierwöchentlichem Stehen der Fall war. Es wurden aber wieder nur 12 *g* Sirup erhalten, welcher mit $^1/_5$norm. HNO_3 genau neutralisiert wurde. Es wurden 220 cm^3 $^1/_5$norm. HNO_3 verbraucht, was 8·3 *g* der gesuchten Base entsprechen würde.

Es wurde nun wiederum auf die beschriebene Weise das Kupfersalz dargestellt und aus Wasser zweimal umkrystallisiert. Die Krystalle wurden nach dem Absaugen der Mutterlauge mit Alkohol und hierauf mit Äther gewaschen. Ein Teil des Kupfersalzes wurde hierauf sofort analysiert.

0·1757 *g* Substanz gaben 0·1822 *g* CO_2, 0·1002 *g* H_2O und 0·0216 *g* CuO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $(C_7H_{16}N_4O_2)_2+Cu(NO_3)_2+1H_2O$
C	28·85
H	5·89
Cu	10·92

	Berechnet für $(C_7H_{16}N_4O_2)_2+Cu(NO_3)_2+2H_2O$	Gefunden
C	27·99	28·29
H	6·05	6·33
Cu	10·59	9·83

Die Differenz in der Kupferbestimmung dürfte daher rühren, daß sich die Substanz beim Verbrennen stark aufbläht, wodurch ja leicht ein Verlust an Kupferoxyd eintreten kann. Bei der folgenden Verbrennung wurde deshalb das Schiffchen in eine Platinhülse gesteckt.

Die Analyse der über Schwefelsäure im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

I. 0·2522 *g* Substanz gaben 0·2742 *g* CO_2, 0·1313 *g* H_2O und 0·0352 *g* CuO.

II. 0·1014 *g* Substanz gaben 21·8 *cm*³ trockenen N bei 22° und 751 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $(C_7H_{16}N_4O_2)_2 + Cu(NO_3)_2$	Gefunden
C	29·77	29·65
H	5·71	5·82
N	24·88	24·68
Cu	11·27	11·18

Der Schmelzpunkt des Kupfersalzes liegt bei 210°. Es schmilzt unter heftigem Aufschäumen.

Die Mutterlauge von diesem Kupfersalz, welche die Hauptmenge der Substanz enthielt, konnte nicht zum Krystallisieren gebracht werden. Daher wurde das Kupfer durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, vom Schwefelkupfer abfiltriert und im Filtrat die Base auf die übliche Weise durch das Phosphorwolframat regeneriert. Es wurde nun versucht, das saure Silbersalz herzustellen.

Die Base wurde zu diesem Zwecke mit konzentrierter Silbernitratlösung versetzt, bis ein herausgenommener Tropfen mit Silbernitrat gerade einen gelblichen Niederschlag gab. Beim Versetzen mit Silbernitrat fiel sofort ein flockiger, ziemlich schwer löslicher Niederschlag aus, das neutrale Silbersalz der Base. Dieses konnte jedoch zur Isolierung der Base nicht verwendet werden, da beim Umkrystallisieren sehr starke Ausscheidung von Silber eintrat, welche vermutlich durch die stark alkalische Reaktion dieses Salzes befördert wird.

Daher wurde das neutrale Silbersalz in das zwar bedeutend leichter lösliche saure Silbersalz verwandelt, indem mit Salpetersäure schwach angesäuert wurde. Beim Eindampfen schied sich wiederum Silber ab, von welchem abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde nun mit einer Mischung von 3 Teilen Alkohol und 1 Teil Äther versetzt, bis gerade eine Trübung eintrat. Es schieden sich zuerst dunkle, harzige Flocken aus, von welchen abgegossen wurde (1 *g*). Dann wurde weiter mit dem Äther-

Alkoholgemisch versetzt. Es schieden sich nun nach mehrstündigem Stehen schöne, nadelförmige Krystalle ab, welche um einen Punkt strahlenförmig gruppiert waren. Diese wurden abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Im ganzen wurde 1 *g* Silbersalz erhalten.

0·2027 *g* über Schwefelsäure im Vakuum getrocknete Substanz gaben beim Glühen 0·0526 *g* Ag.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_7H_{16}N_4O_2+AgNO_3+HNO_3$	Gefunden
Ag	25·61	25·70

Das Silbersalz gab unter heftigem Aufschäumen einen Schmelzpunkt von 125°. Bei 60° trat Schwärzung des früher vollkommen weißen Salzes ein.

Um das Drehungsvermögen der Base zu bestimmen, wurden 0·6541 *g* des sauren Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff zerlegt, vom Schwefelsilber abfiltriert, gut nachgewaschen und die vereinigten Filtrate auf 7·5 cm^3 gebracht. Diese Lösung wurde im 10 *cm*-Rohr polarisiert. Die Ablenkung betrug 0·35°.

Der angewendeten Menge des Silbersalzes entsprechen 0·4881 *g* freies Nitrat. Das spezifische Drehungsvermögen des Nitrats ist daher

$$[\alpha]_D = +5·37.$$

Aus der Lösung, mit welcher die Bestimmung des Drehungsvermögens gemacht worden war, wurde die Base durch Fällen mit Phosphorwolframsäure auf die übliche Weise regeneriert und versucht, das Pikrat herzustellen, indem mit der berechneten Menge alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt wurde. Das Pikrat ist aber in Wasser sehr leicht löslich, ebenso auch in Alkohol und fällt durch Zusatz von Äther ölig aus. Das Öl könnte nicht zum Krystallisieren gebracht werden.

Über eine neue Form von Zinnpest

von

Dr. **R. v. Hasslinger** (Prag).

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1908.)

Vor einiger Zeit machte ich an einem aus Weißblech verfertigten Luftkompressor, als ich denselben nach einer etwa zweijährigen Pause wieder einmal benützen wollte, die Wahrnehmung, daß derselbe nicht mehr dicht war. Eine nähere Besichtigung lehrte, daß die Lötnähte, welche mit Zinn gelötet waren, sämtlich aufgerissen waren und eine krystallinische Beschaffenheit angenommen hatten und auch der Zinnüberzug des Eisenbleches wies auf der ganzen Oberfläche eine körnige Beschaffenheit und mattes Aussehen auf.

Eine Untersuchung unter dem Mikroskop zeigte nur, daß die Körner der Oberfläche auch krystallinische Struktur aufwiesen, doch gelang es mir nicht, festzustellen, welchem System die Krystalle angehörten.

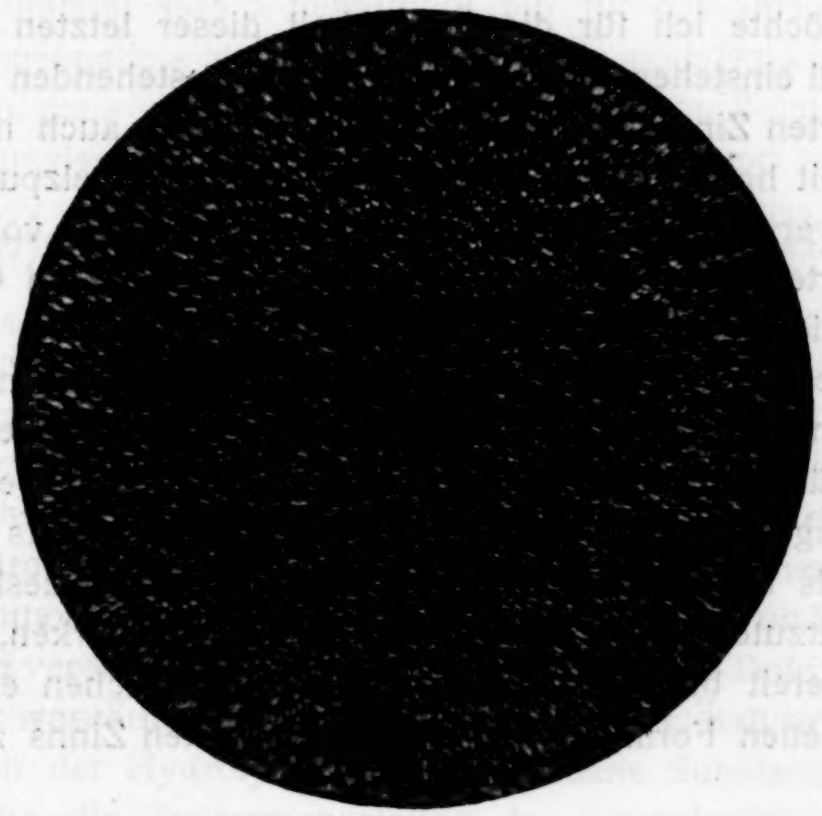
Es war unter diesen Umständen naheliegend, daran zu denken, daß dieses Gefäß von der Zinnpest ergriffen sei und es sich also um die graue Modifikation des Zinns handle. Doch hatte diese Annahme von vornherein nicht viel Wahrscheinlichkeit für sich, da das Gefäß die ganze Zeit über im Laboratorium aufbewahrt worden war und die mittlere Temperatur dieses Laboratoriums, welches ja im Winter geheizt ist, gewiß nicht unter 20° betragen konnte. Ich konstatierte daher zunächst mit Hilfe eines Maximum-Minimumthermometers die Temperaturgrenzen des Ortes, an welchem dieses Gefäß aufbewahrt war.

Es war dies im Winter, während das Laboratorium geheizt wurde, und ergab diese Bestimmung die Grenzen 16° und 45°. Die hohe Temperatur von 45° ist dadurch zu erklären, daß der Aufbewahrungsort ein Brett unmittelbar unter der Zimmerdecke war, woselbst die Luft bei der Heizung durch einen eisernen Ofen natürlich sehr hohe Temperaturen annahm.

Um etwas weiteres über diese Sache zu erfahren, versuchte ich nun, andere Zinnstücke mit diesem Gefäß zu infizieren und dies gelang vortrefflich. Um einen Aufschluß darüber zu erhalten, bei welcher Temperatur eventuell ein Umwandlungspunkt gefunden werden könnte und um auf diese Weise dieses veränderte Zinn mit dem bekannten grauen Zinn vergleichen zu können, bewahrte ich einige frisch geimpfte Zinnstücke bei verschiedenen Temperaturen auf. Die Temperaturen waren etwa 7°, 19° und 37°. Es erwies sich aber, daß bei allen diesen Temperaturen eine Umwandlung, von der Impfstelle beginnend, sich ziemlich kreisförmig fortpflanzte, und zwar betrug das Wachstum der auf diese Weise matt und körnig gewordenen Partie in den ersten Tagen zirka 3 bis 5 *mm* pro Tag. Einen Einfluß der verschiedenen Temperaturen konnte ich dabei nicht konstatieren. Dagegen war es auffällig, daß das Wachstum der matten Stellen am Zinn desto langsamer wurde, je weiter die betreffende Stelle von der Impfstelle entfernt war. An den Rändern dieser Stellen konnte man immer deutlich einzelne Risse unterscheiden, die gegen die älteren Stellen zu immer dichter wurden und in einer gewissen Entfernung vom Rande einer solchen »Impfzone« war dann das Zinn in kleinen Warzen vollständig krystallinisch, wie es das beigegebene Bild zeigt. Dieses ist eine im auffallenden Lichte bei zirka zehnfacher Vergrößerung aufgenommene Photographie.

Ich dachte nun daran, daß es sich hier möglicherweise um eine Krystallisation handeln könnte, sofern vielleicht die bisher untersuchten dünnen, gewalzten Zinnmembranen (Zinnüberzug auf Weißblech) keine krystallinische Struktur aufwiesen. Um diese Frage zu entscheiden, goß ich aus reinem Zinn eine kleine, ebene Platte. Dieselbe zeigte natürlich nach dem Erstarren vollständig krystallinisches Gefüge. Nun polierte ich eine Seite derselben mittels eines Polierstahles und versuchte,

ob vielleicht diese polierte Fläche, welche außerordentlich dünn auf krystallisiertem Zinn auflag, von untenher eine analoge Veränderung erleiden würde. Nachdem dies durch längere Zeit nicht der Fall war, wurde es versucht, diese Fläche mit etwas von meinem grauen Zinn zu impfen und bereits am nächsten Tage zeigte sich um die Impfstelle ein matter Fleck, der genau



so wie dies früher für den auf Weißblech befindlichen Zinnüberzug beschrieben wurde, sich vergrößerte und auch genau das gleiche Aussehen zeigte.

Ein Versuch, sogenannte reine Zinnfolie (Stanniol), welche etwa 0·25% Blei enthielt, zu infizieren, gelang vortrefflich und wurden hier genau dieselben Beobachtungen gemacht, wie früher angegeben. Nur wäre hier zu bemerken, daß die Veränderungen nicht nur auf der infizierten Seite, sondern auch auf der Rückseite in gleicher Weise sichtbar waren. Die mattgewordenen Stücke fielen bei leichter Erschütterung aus dem Stanniolstück heraus und ließen sich solche Stückchen leicht mit dem Finger verreiben.

Erhitzte man ein von dieser Art Zinnpest ergriffenes Stückchen Zinn, so blieb das matte Aussehen bis zum Schmelz-

punkt bestehen; nach erfolgter Schmelzung und Wiedererstarrung nahm das Zinn sein normales Aussehen wieder an. Ein Versuch, den Schmelzpunkt eines derartig veränderten Zinns zu bestimmen, ergab einen Wert von etwa 205°, wogegen nach der gleichen Methode der Schmelzpunkt der unveränderten Zinnfolie aus der unmittelbaren Umgebung einer solchen Impfzone zwischen 231 und 232° gefunden wurde. Doch möchte ich für die Richtigkeit dieser letzten Angabe nicht voll einstehen, da die mir zu Gebote stehenden Mengen veränderten Zinns sehr kleine waren und ich auch nicht die Sicherheit hatte, daß es sich in den zu den Schmelzpunktsversuchen verwendeten Proben immer um ein bereits vollständig verändertes Zinn handelte oder ob nicht etwa ein Gemisch gewöhnlichen Zinns mit verändertem vorlag.

Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich, ist es mir nicht gelungen, die beobachteten Erscheinungen auf uns bereits bekannte ähnliche zurückzuführen und auf diese Weise eine Erklärung dafür zu geben. Es blieb mir daher nichts anderes übrig, als meine Beobachtungen einfach in dieser deskriptiven Form mitzuteilen und möchte ich nur noch bemerken, daß ich gerne bereit bin, an Interessenten Probestückchen eines mit dieser neuen Form der »Zinnpest« infizierten Zinns zu übersenden.

Produkte der Hydrolyse von Caseïn

von

Zd. H. Skraup,

w. M. k. Akad.

Unter experimenteller Mitwirkung von H. Lampel und V. Neustetter.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1908.)

Nachstehende Untersuchung war schon vor einem Jahre beendet und wurden die wesentlichen Resultate in einer kurzen Notiz[1] mitgeteilt. Späterhin haben Abderhalden und Funk[2] Versuche veröffentlicht, die sich mit jenen zum Teile decken.

Das wesentliche unserer Beobachtung ist, daß unter den Produkten der Hydrolyse drei verschiedene Substanzen auftreten, die die Zusammensetzung des Leucylvalylanhydrids haben. Die eine ist ziemlich stark linksdrehend und wahrscheinlich identisch mit der von Abderhalden und Funk später beschriebenen Substanz. Die andere dreht schwächer nach links und die dritte ist so gut wie inaktiv und vielleicht identisch mit der inaktiven Verbindung, die inzwischen im hiesigen Institut E. Krause dargestellt hat. Ob diese drei Stoffe einheitlich sind oder Gemische, läßt sich ohneweiters nicht entscheiden, wenn sie auch bei eingehender Fraktionierung von konstantem Schmelzpunkt erhalten wurden. Am wahrscheinlichsten ist jenes für die stärker linksdrehende und für die nichtaktive Verbindung.

---

[1] Anzeiger der kaiserl. Akad. der Wissensch. in Wien, 1907, 323.

[2] Zeitschr. f. physik. Chemie, *53*, 19 (1907).

Eine andere Frage ist, ob Verbindungen vom Charakter der Diketopiperazine als primäre Spaltungsprodukte der Eiweißstoffe angesehen werden können, beziehlich aus Dipeptiden entstehen, oder ob sie erst nach erfolgter Hydrolyse durch Anhydrisierung aus Aminosäuren entstehen.

Für ersteres ließe sich vor allem gerade die Zusammensetzung der in dieser Mitteilung beschriebenen Anhydride anführen. Denn wenn diese erst aus den Aminosäuren, beziehlich deren Estern entstanden, dann sollte Leucylimid und Valylimid ebenso auftreten können wie das gemischte Anhydrid, während nur dieses zu fassen war. Andrerseits lassen sich dagegen gerade die zitierten Beobachtungen von Krause anführen, der beobachtet hat, daß Gemische von Leucin- und Valinester und ebenso der freien Säuren ganz überwiegend das gemischte Anhydrid geben. Und da bei der Destillation der Ester diese auf höhere Temperatur gehalten werden, ist die Möglichkeit der Anhydrisierung nicht ohneweiters auszuschließen.

Über diese Frage haben sich schon Abderhalden und Funke ausführlich geäußert und mir scheint, daß die Bedingungen, unter welchen sie das Anhydrid isoliert haben, am meisten gegen eine nachträgliche Überführung von Aminosäure in das Piperazinderivat spricht.

Die hier beschriebene Untersuchung wurde hauptsächlich begonnen, um festzustellen, ob in den auch im Vakuum nicht flüchtigen Anteilen der Ester, wie sie nach dem Fischer'schen Verfahren erhalten werden, bisher nicht beschriebene Verbindungen vorhanden sind. Es wurde nun bei einer ziemlich umständlichen Fraktionierung außer den erwähnten Piperazinen nur noch Leucin erhalten und schließlich noch Amine, die sich als ein Gemisch von »Butyl«- und »Amylamin« erwiesen. Es läßt sich nicht ohneweiters feststellen, welche Konstitution diese Amine haben, doch ist es sehr wahrscheinlich, daß sie durch Zersetzung von Leucin und Valin entstanden sind, denn da neben ihnen sehr große Mengen von Ammoniak auftreten, sind sekundäre Reaktionen sicherlich eingetreten und bei solchen ist das Auftreten der beiden Amine leicht zu verstehen.

Experimenteller Teil.

Das Material stammte von älteren Versuchen, bei welchen das mit Salzsäure hydrolysierte Caseïn so oft mit Ätheralkohol geschüttelt wurde, so lange dieser noch erheblich aufnahm. Diese Ausschüttelungen, die über 2 Jahre gestanden hatten, wurden abdestilliert, der Rückstand nach E. Fischer verestert und die Ester im Vakuum (20 *mm*) destilliert.

Die Fraktion	40	bis	60°	betrug	127 *g*.
»	60	»	80	»	20
»	80	»	115	»	102

Trotz Steigerung der Badtemperatur auf 200° ging nichts mehr über. Der Destillationsrückstand war 270 *g*.

Beim Lösen im gleichen Gewicht absoluten Alkohols schieden sich aus ihm schimmernde Krystalle ab, die nach dem Verdünnen mit Äther auf das doppelte Volum sich vermehrten. Nach längerem Stehen abgesaugt, wogen sie 22 *g*.

Sie wurden durch Chloroform im Extraktionsapparat in leichter und schwerer lösliche Anteile zerlegt und diese sodann durch Umkrystallisieren aus Amylacetat, schließlich Eisessig weiter gereinigt. Die anfänglich grünen Krystalle hinterließen beim Extrahieren mit Chloroform eine geringe Menge eines lebhaft grüngefärbten Pulvers, das sich als eine Kupferverbindung erwies.[1]

Kleine Mengen der grünen Substanz gingen auch in die Lösungen über, wurden aber beim Kochen mit Tierkohle entfernt.

Die oftmals umkrystallisierte Substanz ist in Äther so gut wie unlöslich, in der Hitze nicht zu schwer löslich in Alkohol, Essigäther, Amylacetat, am reichlichsten in Eisessig löslich. Von kochendem Amylacetat sind ungefähr 70 Teile zur Lösung notwendig.

Der Schmelzpunkt liegt bei 289° (unkorr.); Sintern tritt schon bei 283° ein.

Zur Analyse wurde bei 110° im Vakuum getrocknet.

---

[1] Das Kupfer rührt von Gefäßen her, die bei den früheren Stadien verwendet wurden.

I. 0·1457 *g* gaben 0·3316 *g* CO_2 und 0·1192 *g* H_2O.
II. 0·1241 *g* gaben 0·2822 *g* CO_2 (H_2O ging verloren).
III. 0·1583 *g* gaben 18·5 *cm*³ N bei 24·5° und 743·4 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{11}H_{20}N_2O_2$
	I.	II.	III.	
C	62·06	62·02	—	62·21
H	9·15	—	—	9·49
N	—	—	13·12	13·23

0·4060 *g* mit Eisessig zu 10·0392 *g* gelöst ($D = 1·044$), zeigten in 1 *dm*-Rohr eine Drehung von −2·10; demnach $(\alpha)_D = -53·0°$. Abderhalden[1] und Funk fanden bei ihrem Präparat $(\alpha)_D = -44·27$.

Die Verbindung ist ihrer Zusammensetzung nach das Leucylvalylimid. Es wurde versucht, dieses unter den von E. Fischer beim Leucinimid eingehaltenen Verhältnissen zu den Dipeptid aufzuspalten. Die Analysen zeigten aber, daß dem Peplid Aminosäuren beigemischt sind und keine besseren Resultate wurden erhalten, als die Hydrolyse mit Bromwasserstoffsäure noch vorsichtiger unternommen wurde. Aus den Mutterlaugen des unreinen Pepsides wurden Kupfersalze dargestellt, welche sicher nicht ausschließlich Leucinkupfer, sondern auch viel leichter lösliche Salze (Vallinkupfer) enthielten.

In den Mutterlaugen des Leucyl-Valylimides ist eine niedriger und auch leichter lösliche Substanz von ähnlichem Aussehen (nadlige Krystalle) enthalten. Nach fortgesetztem Umkrystallisieren blieb der Schmelzpunkt bei 250° stehen. In dieser Reinheit braucht die Substanz in der Kochhitze die 40fache Menge Amylacetat zur Lösung.

I. 0·1405 *g* gaben 0·3200 *g* CO_2 und 0·1141 *g* H_2O.
II. 0·1285 *g* gaben 0·2927 *g* CO_2 und 0·1045 *g* H_2O.
III. 0·1699 *g* gaben 19·35 *cm*³ N bei 23·5° und 748·5 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden		
	I.	II.	III.
C	62·12	62·12	—
H	9·09	9·10	—
N	—	—	12·91

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie, *53*, 25 (1907).

Die Substanz ist gleichfalls linksdrehend, doch viel schwächer als die höher schmelzende.

0·4311 *g* mit 10·0077 *g* Eisessig gelöst ($D = 1·04$), zeigten im 1 *dm*-Rohr $\alpha = -0·75$. Daraus berechnet sich $(\alpha)_D = -17·6°$.

Die alkoholisch-ätherische Mutterlauge des 22 *g* wiegenden Gemisches, welches bisher besprochen worden ist, schied, mit Petroleumäther vermischt, ein Harz ab. Die obenstehende Flüssigkeit krystallisierte aber wieder beim freiwilligen Verdunsten und gab, neuerdings abdestilliert, nach längerem Stehen Krystalle, die, aus Amylacetat und Eisessig umkrystallisiert, in allen Fraktionen den konstanten Schmelzpunkt 275° besaßen, dem früher erwähnten Imid vom Schmelzpunkt 289° sehr ähnlich, nur in Lösungsmitteln leichter löslich waren. In Eisessiglösung dreht sie kaum wahrnehmbar nach rechts.

I. 0·1287 *g* gaben 0·2919 *g* CO_2 und 0·1009 *g* H_2O.
II. 0·2105 *g* gaben 24·1 cm^3 N bei 25° und 747 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden
C	61·86
H	8·77
N	12·89

Es liegen demnach drei verschiedene Verbindungen vor, welche alle die Zusammensetzung eines aus Leucin und Vallin gebildeten Diketopiperazins haben. Die höchstschmelzende Verbindung ist aller Wahrscheinlichkeit dieselbe, welche nach meiner ersten Notiz von Abderhalden und Funk beschrieben worden ist. Inzwischen hat E. Krause,[1] allerdings nur für die razemischen Verbindungen, gezeigt, daß ein Gemisch von Leucinimid und Vallylimid vom Leucylvallylimid unterschieden werden kann. Es kann deshalb vorläufig angenommen werden, daß drei individuelle Substanzen vorliegen. Die letzterwähnte ist möglicherweise identisch mit der von E. Krause aus razemischem Material synthetisch dargestellten Verbindung.

[1] Monatshefte für Chemie, Augustheft 1908.

Die Mutterlaugen der nichtaktiven Substanz wurden nach dem Verdünnen mit Äther mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt. Im Äther blieb die Hauptmenge zurück, eine harzige Substanz, die auch in starken Säuren nicht löslich ist, ebenso in Alkalien, mit diesen länger gekocht sich aber auflöst, und dann beim Ansäuern wieder ausfällt.

Die saure wässerige Lösung wurde mit Ätzkali neutralisiert, eingedampft, durch Alkohol von Kaliumsulfat befreit, das Filtrat mit Baryt ausgefällt und dann eingedampft. Es schieden sich grünliche Krystalle aus, die nach der Analyse und dem Schmelzpunkt Leucin waren. Für die Beständigkeit der komplexen Kupferverbindungen von Aminosäuren ist charakteristisch, daß selbst diese Leucinfraktion stark mit Kupfer verunreinigt war, welches in Eisessiglösung durch Schwefelwasserstoff abgeschieden werden konnte.

Im Filtrat der rohen Leucinkrystallisation konnten Amine von der Zusammensetzung des Butyl- und Amylamins nachgewiesen werden.

Die Lösung wurde nach Zusatz von Ätzbaryt mit Wasserdampf destilliert. Der Ätzbaryt wurde in Anteilen nur jedesmal dann erst wieder zugefügt, wenn Destillat und Kolbeninhalt nicht mehr alkalisch reagierten. Im ganzen wurden 175 *g* Ätzbaryt verbraucht.

Die vereinigten Destillate wurden mit Salzsäure neutralisiert, zur Trockene eingedampft und durch wiederholtes Ausziehen mit Alkohol und abermaliges Eindampfen von Chlorammonium, welches weitaus überwog, befreit. Der in absolutem Alkohol völlige Anteil wog 4 *g*. Im Vakuum schied er einzelne Prismen ab, die aber an freier Luft sehr bald wieder verschwanden.

Er wurde mit 10prozentiger Goldchloridlösung ausgefällt. Das ziemlich reichlich ausfallende Aurat wurde in möglichst wenig heißem Alkohol gelöst, mit Wasser versetzt, bis eben deutliche Trübung eintrat und die rasch filtrierte Lösung dann über Schwefelsäure gestellt. Die Mutterlauge der ausgeschiedenen Krystalle (1 *g*) gab bei weiterem Verdunsten das Doppelte (2·3 *g*) einer Krystallisation von gleichem Ansehen und Schmelzpunkt 195°. Die Verflüssigung erfolgt unter starker Zersetzung.

Beide Fraktionen wurden vakuumtrocken analysiert.

I. 0·1871 *g* gaben 0·0903 *g* Au.

II. 0·2399 *g* gaben 0·1161 *g* Au, 0·1050 *g* CO_2 und 0·0553 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_4H_{11}NAuCl_3H$
	I.	II.	
C	—	11·94	12·78
H	—	2·57	3·18
Au	48·21	48·39	51·94

Nach den Resultaten der Analyse liegt das Aurat einer Base $C_4H_{11}N$ vor, die vermutlich durch Zersetzung des Vallins entstanden ist.

Ein Teil des Goldsalzes wurde mit SH_2 zerlegt und die Lösung des Chlorhydrates stark eingedampft. Im Vakuum trat nach einiger Zeit Krystallisation ein, die aber an freier Luft rasch wieder zerfloß. Das Salz gibt schwach, aber deutlich die Isonitrilreaktion.

Das Filtrat von der Fällung durch Goldchlorid wurde durch Schwefelwasserstoff vom Golde befreit. Das Filtrat krystallisierte nach dem Verdampfen über festem Ätzkali viel reichlicher als der früher erwähnte Sirup.

Die sehr konzentrierte Lösung wurde, um beigemischte Ammonsalze zu beseitigen, zunächst partiell mit Platinchlorid ausgefällt, dann vollständig und die zweite Fällung aus heißem Wasser umkrystallisiert, wobei große, gelbe Blätter anschossen. Der Schmelzpunkt liegt unscharf bei 210° (unkorr.) unter sehr starker Zersetzung und Ausstoßung von Nebeln.

Zur Analyse wurde im Vakuum bei 100° getrocknet.

0·2548 *g* gaben 0·2001 *g* CO_2, 0·1039 *g* H_2O und 0·0843 *g* Pt.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_{13}N)_2PtCl_6H_2$
C	21·42	20·59
H	4·56	4·78
Pt	33·08	33·13

Aus den verschiedenen Mutterlaugen des Platinsalzes krystallisierten neben den recht charakteristischen Tafeln auch noch heller gelbe, drusenartige Aggregate aus.

Das aus dem analysierten Platinsalz erhaltene Chlorhydrat krystallisiert viel besser wie das aus dem Goldsalz, und zwar schon während dem Konzentrieren der Lösung.

Das Chlorhydrat gibt die Isonitrilreaktion sehr stark.

Der Inhalt des Kolbens, aus welchem mit Ätzbaryt das Gemisch von Ammoniak und den analysierten Aminen abdestilliert wurde, lieferte nach einem recht umständlichen Verfahren nur relativ geringe Mengen einer Krystallisation, die im wesentlichen wieder Leucin war.

Über das Verhalten der Trichloressigsäure bei der Esterbildung

von

Anton Kailan.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juli 1908.)

Gelegentlich des Studiums der Veresterungsgeschwindigkeit der Mandelsäure[1] hatte ich die Beobachtung gemacht, daß in auffallendem Gegensatze zu der durch Chlorwasserstoff beschleunigten Reaktion auf die ohne Katalysator erfolgende Veresterung — die sogenannte direkte Esterbildung — Wasser nur eine schwach verzögernde Wirkung ausübt.

Ich wollte nun den Wassereinfluß auf die direkte Esterbildung auch noch bei einer anderen Säure bestimmen und es fiel dabei meine Wahl auf die Trichloressigsäure, die, wie H. Goldschmidt gezeigt hat,[2] bereits bei 25° mit gut meßbarer Geschwindigkeit verestert.

Dabei zeigte sich die sehr auffallende Erscheinung, daß Wasserzusatz hier nicht nur keine verzögernde Wirkung ausübt,[3] sondern unter gewissen Bedingungen sogar die Reaktionsgeschwindigkeit zu vergrößern vermag.

Dies war einigermaßen unerwartet. Glaubte doch auch H. Goldschmidt[2] den absteigenden Gang seiner für eine bimolekulare Reaktion berechneten Konstanten »vor allem auf das Auftreten von Wasser« zurückführen zu dürfen.

Es lag nun nahe, auch noch den Wassereinfluß auf die Wirksamkeit der Trichloressigsäure als Katalysator für die

---

[1] Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wissensch. in Wien, Abt. IIb, Bd. CXVI (1907), 1093.

[2] Ber. der Deutschen chem. Ges., Bd. 29, 2208 (1896).

[3] Wenigstens bis zu zirka 4 Molen pro Liter.

Veresterung einer anderen Säure zu untersuchen. Bereits H. Goldschmidt und E. Sunde[1] war der nur ganz geringe absteigende Gang, den die Konstanten der Essigsäure und der Phenylessigsäure bei Benützung der genannten Säure als Katalysator zeigten, aufgefallen[2] und sie bemerken, daß »der verlangsamende Wassereinfluß je nach der Kombination der zu veresternden Säure und des Katalysators ein verschiedenartiger ist« und »dem stärkeren Katalysator (Chlorwasserstoff) ein weit stärkerer Abfall der „Konstanten" entspricht als den schwachen Katalysatoren« (Pikrinsäure, Trichloressigsäure).

Aber für größere, wohl definierte Anfangswassergehalte, wie ich sie zum Vergleiche mit meinen Versuchen über die direkte Esterbildung brauchte, lagen noch keine Messungen vor. So stellte ich denn auch diesbezüglich einige Versuche an, wobei ich als die zu veresternde Säure die Hydrozimtsäure wegen der großen Veresterungsgeschwindigkeit wählte, die ich bei dieser Säure mit HCl als Katalysator gefunden hatte.

Schließlich habe ich auch noch einige Messungen über den Wassereinfluß auf die Geschwindigkeit der durch Chlorwasserstoff katalysierten Veresterung der Trichloressigsäure gemacht, da von Goldschmidt und Sunde, beziehungsweise Goldschmidt und Udby[3] diesbezüglich nur Versuche mit wasserarmem Alkohol vorlagen.

Meine Versuchsanordnung war die gleiche wie früher.[4] Die Trichloressigsäure und die Hydrozimtsäure waren Kahlbaum'sche Präparate. Sämtliche Titrationen wurden, wo nicht ausdrücklich etwas anderes bemerkt ist, mit Rosolsäure und Ammoniak ausgeführt. Damit lassen sich die Trichloressigsäure und die Hydrozimtsäure, letztere allerdings nur äußerst

---

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., *39*, 719 (1906).

[2] Hätten übrigens die genannten Forscher die durch die Veresterung bewirkte Abnahme der Katalysatorkonzentration in der Rechnung berücksichtigt (vgl. ihre Anmerkung l. c., p. 717), so wäre dieser Gang noch geringfügiger geworden, beziehungsweise ganz verschwunden. Bei Berücksichtigung dieser Korrektur erhält man bei Tabelle 26 $k.10^5 = 591, 592, 591, 581, 595$; bei Tabelle 28 $k.10^4 = 111, 121, 115, 118, 114, 122$.

[3] Zeitschr. für phys. Chemie, *60*, 728 (1907).

[4] Vgl. z. B. Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wissensch. in Wien, mathem.-naturw. Klasse, Bd. CXV, Abt. IIb (1906), p. 799.

unscharf, richtig titrieren: 14·240 *g* Trichloressigsäure wurden in Alkohol gelöst und auf 65·15 *cm*³ verdünnt; davon verbrauchten 4·989 *cm*³ 53·36 *cm*³ 0·1251n. $Ba(OH)_2$ (berechnet 53·38) und 48·45 *cm*³ 0·1374n. NH_3 (berechnet 48·60).

3·684 *g* Hydrozimtsäure wurden in Alkohol gelöst und auf 65·12 *cm*³ verdünnt; von dieser Lösung verbrauchten 4·989 *cm*³ 15·16 *cm*³ obiger Barytlösung (berechnet 15·03) und 13·55 *cm*³ [1] obiger Ammoniaklösung (berechnet 13·68).

A. Versuche über die direkte Esterbildung der Trichloressigsäure.

In den folgenden Tabellen ist $k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$, während $k' = \frac{1}{t.A} \cdot \frac{x}{a-x}$ die nach H. Goldschmidt's Beispiel berechnete bimolekulare Konstante bedeutet. Da nun $\frac{\partial k'}{\partial t} = \frac{a}{A} \cdot \frac{1}{t(a-x)^2}$, so ist das Gewicht einer jeden Einzelbestimmung proportional $t^2(a-x)^4$, da $\frac{a}{A}$ in der gleichen Versuchsreihe konstant ist. Mit Hilfe dieses Faktors sind die jeweiligen Mittelwerte gebildet.

1. Versuche mit wasserarmem Alkohol.

Tabelle I.

Nr. 1.

$A = 0{\cdot}5762; \quad a = 24{\cdot}28; \quad d\,\frac{25°}{4°} = 0{\cdot}78536;$

$w_o = 0{\cdot}018; \quad w_m = 0{\cdot}156.$

t	*a—x*	*k*	*k'*
1·0	24·27	—	—
21·5	22·50	0·00154	0·00639
44·0	21·02	0·00142	0·00612
71·5	19·10	0·00146	0·00658
330	11·10	0·00103	0·00625
380	10·29	0·00098	0·00621
415	9·91	0·00093	0·00613
		Mittelwert...	0·00625

[1] Mittel aus drei Bestimmungen.

Nr. 2.

$A = 0{\cdot}2874$; $a = 12{\cdot}11$; Alkohol wie bei Nr. 1;

$w_m = 0{\cdot}066$.

t	$a-x$	k	k'	k'' [1]
0·5	12·08	—	—	—
23·0	11·70	0·000652	0·00530	0·0028
43·8	11·35	0·000642	0·00532	0·00280
71·5	10·70	0·000753	0·00641	0·00333
71·6	10·70	0·000752	0·00640	0·00333
329·6	7·40	0·000649	0·00672	0·00316
379·7	7·05	0·000619	0·00658	0·00305
		Mittelwert...	0·00655	0·00308 [2]

Nr. 3.

$A = 0{\cdot}1435$; $a = 6{\cdot}05$; Alkohol wie bei Nr. 1;

$w_m = 0{\cdot}038$.

t	$a-x$	k	k'	k'' [1]
1·5	6·05	—	—	—
29·0	5·93	0·000352	0·00488	0·0022
45·0	5·81	0·000384	0·00640	0·0024
331·0	4·50	0·000388	0·00725	0·00254
381·2	4·35	0·000375	0·00715	0·00236
433·0	4·25	0·000354	0·00682	0·00235
458·7	4·25	0·000334	0·00644	0·00222
		Mittelwert...	0·00685	0·00235

[1] $k'' = \frac{2}{t}\left(\frac{1}{\sqrt{A-X}} - \frac{1}{\sqrt{A}}\right)$, wenn $\frac{dX}{dt} = k''(A-x)^{3/2}$; vgl. Anmerkung 1 p. 806.

[2] Arithmetisches Mittel.

Nr. 4.

$A = 0{\cdot}1419$; $a = 5{\cdot}98$; Alkohol wie bei Nr. 1;

$w_m = 0{\cdot}037$.

t	$a-x$	k	k'	k'' [1]
1·0	5·98	—	—	—
45·0	5·75	0·000378	0·00626	0·0024
73·0	5·61	0·000380	0·00637	0·00235
331·3	4·57	0·000355	0·00658	0·00232
381·2	4·35	0·000363	0·00694	0·00241
433·0	4·20	0·000354	0·00690	0·00238
		Mittelwert...	0·00681	0·00236 [2]

Nr. 5.

$A = 1{\cdot}138$; $a = 47{\cdot}95$; Alkohol wie bei Nr. 1;

$w_m = 0{\cdot}386$.

t	$a-x$	k	k'
0·1	47·95	—	—
30·0	38·63	0·00313	0·00707
331·5	15·95	0·00144	0·00532
		Mittelwert...	0·00540

Nr. 6.

$A = 0{\cdot}6667$; $a = 24{\cdot}21$; $d\,\frac{25°}{4°} = 0{\cdot}78578$;

$w_o = 0{\cdot}079$; $w_m = 0{\cdot}224$.

t	$a-x$	k	k'
0·7	24·13	—	—
15·6	22·70	0·00179	0·00635
25·0	21·75	0·00186	0·00679
63·2	18·97	0·00167	0·00656
138·1	15·15	0·00147	0·00650
210·7	12·80	0·00131	0·00635
329·9	10·48	0·00110	0·00597
		Mittelwert...	0·00631

[1] Vgl. Anmerkung 1 p. 806.

[2] Arithmetisches Mittel.

Nr. 7.

$A = 0{\cdot}3030$; $a = 11{\cdot}00$; Alkohol wie bei Nr. 6;

$w_m = 0{\cdot}131$.

t	$a-x$	k	k'	k'' [1]
0·85	11·00	—	—	—
63·5	9·90	0·000721	0·00578	0·00311
137·9	8·70	0·000739	0·00636	0·00329
233·6	7·50	0·000712	0·00659	0·00328
406·4	6·10	0·000630	0·00653	0·00307
		Mittelwert...	0·00648	0·00319 [2]

Nr. 8.

$A = 0{\cdot}7248$; $a = 26{\cdot}31$; Alkohol wie bei Nr. 6;

$w_m = 0{\cdot}230$.

t	$a-x$	k	k'	k'' [1]
0·2	26·30	—	—	—
21·1	23·80	0·00207	0·00690	0·00562
43·6	21·70	0·00192	0·00672	0·00544
75·6	19·17	0·00182	0·00680	0·00534
139·8	15·78	0·00159	0·00659	0·00489
217·1	13·22	0·00138	0·00629	0·00444
245·1	12·48	0·00132	0·00624	0·00434
		Mittelwert...	0·00647	0·00500 [2]

[1] Vgl. Anmerkung 1 p. 802.

[2] Arithmetisches Mittel.

Nr. 9.

$A = 0{\cdot}3825$; $a = 13{\cdot}89$; $d\,\frac{25°}{4°} = 0{\cdot}78538$;

$w_o = 0{\cdot}022$; $w_m = 0{\cdot}089$.

t	$a-x$	k	k'
0·75	13·84	—	—
23·25	13·14	0·00103	0·00642
48·10	12·49	0·00096	0·00609
90·90	11·43	0·00093	0·00619
161·9	9·95	0·00089	0·00640
213·5	9·10	0·00086	0·00645
404·3	7·10	0·00072	0·00618
		Mittelwert...	0·00631

Nr. 10.

$A = 0{\cdot}1901$; $a = 6{\cdot}90$; Alkohol wie bei Nr. 9;

$w_m = 0{\cdot}045$.

t	$a-x$	k	k'
0·7	6·90	—	—
48·2	6·55	0·000473	0·00584
91·0	6·21	0·000504	0·00642
161·5	5·75	0·000497	0·00651
213·2	5·45	0·000481	0·00656
404·5	4·60	0·000436	0·00650
		Mittelwert...	0·00649

Ordnet man obige Versuchsreihen nach steigenden Trichloressigsäurekonzentrationen, so erhält man:

A	$10^5 . k'$	$10^3 w_m$
0·1419	681	37
0·1435	685	38
0·1901	649	45
0·2874	655	66
0·3030	648	131
0·3825	631	89
0·5762	625	156
0·6667	631	224
0·7248	647	230
1·138	540	386

Berücksichtigt man auch den Versuch mit der größten Trichloressigsäurekonzentration — was aber aus gleich zu besprechenden Gründen nicht zulässig ist —, so scheint ein Gang in dem Sinne vorhanden zu sein, daß die Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit langsamer als die Trichloressigsäurekonzentration wachsen. Ohne den erwähnten Versuch dagegen zeigt sich kein solcher Gang. Auch bei den Goldschmidt'schen Versuchskonstanten zeigt sich keine solche Abweichung, sei es nun, daß man die Anfangswerte k'_a, sei es, daß man die Mittelwerte betrachtet:

A	$10^5 . k'_a$	$10^5 . k'$
0·2412	676	627
0·5208	689	638
0·7614	739	595
0·7652	747	655

Die k'_a zeigen hier sogar einen Gang im entgegengesetzten Sinne.

Dieses Fehlen eines ausgesprochenen Ganges im obigen Sinne steht entschieden im Widerspruch mit der Annahme einer Wasserstoffionenkatalyse[1] und wohl auch einer Zwischenreaktionskatalyse durch Alkohol-Wasserstoff-Komplexionen.

---

[1] Es wäre danach auch ein ansteigender Gang der bimolekularen Konstanten in den einzelnen Versuchsreihen zu erwarten gewesen, was aber im allgemeinen nicht der Fall war — wenn auch bisweilen bei kleinem w_0 und kleinem A anfangs ein Ansteigen der k' bemerkbar war — und daher gleichfalls im Widerspruch mit obiger Annahme steht. Auch Goldschmidt bemerkt (l. c.), daß der Dissoziationsgrad mit wachsender Verdünnung zunehmen müsse, glaubt ihn aber doch, wo es sich nicht um zu große Konzentrationsänderungen handelt, konstant setzen und so an dem Gedanken einer Autokatalyse durch die Wasserstoffionen festhalten zu können. Da er aber seine Versuche bis zu halbem Umsatz und darüber fortsetzt und seine Anfangskonzentrationen zwischen 0·24 und 0·76 variieren, so erscheint dies doch nicht zulässig.

Handelt es sich um eine Wasserstoffionen-, beziehungsweise Wasserstoffalkoholkomplexionen-Katalyse, so sind übrigens zwei Fälle denkbar:

A. Das Wasserstoffion, beziehungsweise Alkohol-Wasserstoffion reagiert mit dem nicht dissoziierten Anteil der Säure, dann ist

Denn es muß ja der Dissoziationsgrad der Trichloressigsäure mit steigender Verdünnung stark zunehmen. Leider liegen diesbezüglich in wasserarmem Alkohol keine Messungen vor; wohl aber findet Meyer-Wildermann[1] in Alkohol, der »dreimal besser leitete als der von 99%«,[2] bei 25° für $v = 1{\cdot}947\ l$ $\mu_v = 0{\cdot}4294$; und für $v = 7{\cdot}788\ l$ $\mu_v = 0{\cdot}6180$, also eine Zunahme der molekularen Leitfähigkeit um fast 50%, wenn die Konzentration der Trichloressigsäure von $^1/_2$normal auf $^1/_8$normal sinkt.

$$\frac{dx}{dt} = k(1-\alpha)(a-x).\alpha(a-x)$$

und da $\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{\varkappa}{(a-x)}$ und α gegen 1 zu vernachlässigen ist, so haben wir, wenn man $\varkappa$ konstant und $\sqrt{\varkappa}.k = k''$ setzt — was allerdings nur bei konstantem Wassergehalt, also für die jeweiligen Anfangswerte der verschiedenen Versuchsreihen, nicht aber für die einzelnen Werte der gleichen Versuchsreihen ganz richtig ist — wegen

$$\alpha = \frac{\sqrt{\varkappa}}{\sqrt{a-x}}, \quad \frac{dx}{dt} = k''(a-x)^{3/2} \quad \text{und} \quad k'' = \frac{2}{t}\left(\frac{1}{\sqrt{a-x}} - \frac{1}{\sqrt{a}}\right);$$

es müßten also die bimolekularen Konstanten, wie oben bemerkt, in den einzelnen Versuchsreihen ansteigen und bei kleineren Anfangskonzentrationen dafür größere Werte erhalten werden als bei großen, die k'' aber von der Konzentration unabhängig sein, was aber nicht mit der Erfahrung stimmt, wie auch die Rechnung zeigt, da in Tabelle I, Nr. 4, im arithmetischen Mittel $k'' = 0{\cdot}00236$, in Nr. 8 $k'' = 0{\cdot}00500$ erhalten wird.

B. Das Wasserstoffion reagiert mit dem Säureanion, dann haben wir:

$$\frac{dx}{dt} = k.\alpha^2.(a-x)^2 = k\varkappa(1-\alpha)(a-x),$$

also, wenn α wieder neben 1 vernachlässigt und $\varkappa$ konstant angenommen wird, die Gleichung für monomolekulare Reaktionen, was bekanntlich gleichfalls nicht stimmt.

[1] Zeitschr. für physik. Chemie, *14*, 269 (1894).

[2] Eine weitere Unsicherheit der Meyer-Wildermann'schen Messungen ist dadurch bedingt, daß er die Veresterung der Trichloressigsäure nicht berücksichtigt — da er mit Barytlauge titrierte, war sie ihm entgangen — immerhin macht bei der geringen Veresterungsgeschwindigkeit der dadurch bedingte Fehler nicht allzu viel aus, da die Messungen für die konzentrierteren Lösungen stets am gleichen Tag ausgeführt wurden.

Die Versuche in wasserreicherem Alkohol scheinen dagegen eher auf einen solchen Gang hinzudeuten; doch würde sich auch da höchstens — wie dies auch bei einigen anderen Fällen schon H. Goldschmidt hervorheben konnte — qualitative, nicht aber quantitative Übereinstimmung zwischen der gefundenen und der nach der Annahme einer Wasserstoffionenkatalyse zu erwartenden Reaktionsgeschwindigkeit zeigen.

Goldschmidt's bimolekulare Versuchskonstanten, besonders jene, welche sich auf größere Trichloressigsäurekonzentrationen (über $^3/_4$normal) beziehen, weisen einen ausgeprägten absteigenden Gang auf. Bei meinen Versuchen, die sich auf kleineres A und geringeren Umsatz beziehen, ist er entweder nicht vorhanden oder tritt doch stark zurück, bei den Versuchen mit $A > 0{\cdot}6$ ist das Absinken dagegen auch deutlich merkbar.

Da Wasser und Ester, wie später gezeigt werden soll, keinen merklich verzögernden Einfluß ausüben, dürfte dieser Gang wohl hauptsächlich auf die Wiederverseifung des gebildeten Esters zurückzuführen sein. Es konnte zwar in sehr wasserarmem Alkohol und bei etwa $^1/_4$normaler Trichloressigsäurekonzentration noch keine Verseifung konstatiert werden, wohl aber in wasserreicherem und bei den Versuchen mit großem A findet ja bei größerem Umsatz schon recht beträchtliche Wasserbildung statt. Dies würde auch erklären, warum bei den Goldschmidt'schen Versuchen, die sich auf wasserreicheren Alkohol beziehen dürften als die meinigen, der absteigende Gang der Konstanten deutlicher hervortritt.

2. Versuche mit wasserreicherem Alkohol.

Tabelle II.

$w_o = 0{\cdot}645-0{\cdot}670.$

Nr. 1.

$A = 0{\cdot}5757$; $a = 24{\cdot}26$; $w_o = 0{\cdot}670$; $w_m = 0{\cdot}753.$

t	$a-x$	k	k'
1·5	24·18	—	—
23·0	22·45	0·00148	0·00598
29·5	21·88	0·00151	0·00642
45·8	20·72	0·00150	0·00648
71·5	19·06	0·00147	0·00663
330·5	11·60	0·00097	0·00573
380·5	11·00	0·00090	0·00550

Arithm. Mittel[1] ..... 0·00612
Arithm. Mittel der ersten vier Bestimmungen ... 0·00638

Nr. 2.

$A = 0{\cdot}2874$; $a = 12{\cdot}11$; $w_o = 0{\cdot}669$; $w_m = 0{\cdot}698.$

t	$a-x$	k	k'
0·5	12·18	—	—
28·0	11·50	0·00080	0·00660
44·5	11·21	0·00076	0·00628
71·8	10·63	0·00079	0·00675
330	7·62	0·00061	0·00621
380	7·43	0·00056	0·00577

Arithm. Mittel..... 0·00632
Arithm. Mittel der ersten drei Bestimmungen ... 0·00654

[1] Bei dieser und den folgenden Tabellen ist an Stelle des in der oben besprochenen Weise gebildeten Mittelwertes außer bei den Versuchen, die sich auf $A = 0{\cdot}14$ beziehen, das arithmetische Mittel, bisweilen auch nur das aus den ersten drei bis vier Bestimmungen angegeben. Es tritt nämlich, wie im Abschnitt *D* gezeigt werden wird, in wasserreicherem Alkohol Verseifung ein, wodurch namentlich die späteren Bestimmungen, wie der Versuch Tabelle III, Nr. 2, bei dem dieser Umstand in Rechnung gezogen ist, beweist, zu niedrig ausfallen, während ihnen bei der Mittelwertberechnung gerade das größte Gewicht zukäme.

Nr. 3.

$A = 0{\cdot}1415$; $a = 5{\cdot}96$; $w_o = 0{\cdot}645$; $w_m = 0{\cdot}658$.

t	$a-x$	k [1]	k' [1]
1·0	5·84	—	—
42·0	5·60	0·000444	0·00754
70·5	5·49	0·000386	0·00662
329·0	4·42	0·000357	0·00684
378·5	4·25	0·000366	0·00715
430	4·12	0·000353	0·00702
		Mittelwert...	0·00702

Tabelle III.

$w_o = 1{\cdot}323-1{\cdot}327$.

Nr. 1.

$A = 0{\cdot}5768$; $a = 24{\cdot}31$; $w_o = 1{\cdot}327$; $w_m = 1{\cdot}402$.

t	$a-x$	k	k'
0·5	24·28	—	—
22	22·30	0·00170	0·00710
28	21·92	0·00161	0·00675
43·7	20·60	0·00167	0·00716
71·7	18·97	0·00150	0·00681
330	12·30	0·00090	0·00513
378	11·75	0·00084	0·00490
	Arithm. Mittel		0·00631
	Arithm. Mittel der ersten vier Bestimmungen ...		0·00700

[1] Von der ersten Bestimmung $a-x = 5{\cdot}84$, $t = 1{\cdot}0$, ab gerechnet.

Nr. 2.

$A = 0{\cdot}2874$; $a = 12{\cdot}11$; $w_o = 1{\cdot}323$; $w_m = 1{\cdot}357$.

t	$a-x$	k	k'	$y = cm^3$ verseift [1]	k' korr.[1]
0·5	12·20	—	—	—	—
27·7	11·53	0·000773	0·00632	0·004	0·00632
43·2	11·12	0·000859	0·00717	0·010	0·00725
71·7	10·63	0·000791	0·00676	0·025	0·00691
330	7·58	0·000617	0·00630	0·19	0·00673
379·8	7·28	0·000582	0·00608	0·37	0·00689
409·6	7·12	0·000563	0·00595	0·41	0·00684
Arithm. Mittel			0·00643		0·00682
Arithm. Mittel der ersten drei Bestimmungen ...			0·00667		0·00684 [2]

Nr. 3.

$A = 0{\cdot}1435$; $a = 6{\cdot}05$; $w_o = 1{\cdot}323$; $w_m = 1{\cdot}339$.

t	$a-x$	k	k'
0·5	6·10	—	—
44·0	5·82	0·000377	0·00626
71·8	5·65	0·000411	0·00687
330	4·45	0·000403	0·00759
380	4·30	0·000390	0·00746
431·2	4·18	0·000372	0·00723
451·7	4·06	0·000382	0·00757
		Arithm. Mittel...	0·00716
		Mittelwert.....	0·00744 [3]

[1] Die Korrekturen wegen der Verseifung sind auf eine später zu besprechende Art berechnet.

[2] Mittelwert.

[3] $w_m = 1{\cdot}345$.

Tabelle IV.

$w_o = 1 \cdot 968 - 2 \cdot 003.$

Nr. 1.

$A = 0 \cdot 5672$; $a = 23 \cdot 90$; $w_o = 1 \cdot 970$ $w_m = 2 \cdot 006$.

t	$a-x$	k	k'
1·1	23·85	—	—
23·1	22·10	0·00147	0·00622
44·2	20·47	0·00155	0·00670
72·0	18·93	0·00140	0·00643
330·3	12·95	0·00081	0·00451

Arithm. Mittel der ersten drei Bestimmungen . . . 0·00645

Nr. 2.

$A = 0 \cdot 2705$; $a = 11 \cdot 40$; $w_o = 1 \cdot 970$; $w_m = 1 \cdot 980$.

t	$a-x$	k	k'
1	11·38	—	—
23·2	10·95	0·000750	0·00655
45·3	10·50	0·000788	0·00699
73·0	10·11	0·000715	0·00646
331·2	7·41	0·000565	0·00601

Arithm. Mittel der ersten drei Bestimmungen . . . 0·00667

Nr. 3.

$A = 0 \cdot 1436$; $a = 6 \cdot 05$; $w_o = 1 \cdot 968$; $w_m = 1 \cdot 986$.

t	$a-x$	k	k'
0·5	6·05	—	—
71·0	5·61	0·000460	0·00770
329·5	4·45	0 000405	0·00760
379·1	4·32	0·000386	0·00736
430·4	4·17	0·000375	0·00730
451	4·15	0·000363	0·00707

Arithm. Mittel . . . 0·00740
Mittelwert . . . . . 0·00732

Nr. 4.

$A = 0 \cdot 7248$; $a = 26 \cdot 31$; $w_o = 2 \cdot 003$; $w_m = 2 \cdot 078$.

t	$a-x$	k	k'
0·3	26·30	—	—
21·3	23·75	0·00209	0·00698
43·5	21·70	0·00192	0·00674
75·5	19·50	0·00172	0·00638
91·9	18·52	0·00166	0·00632
140·0	16·68	0·00141	0·00569
217·0	14·92	0·00114	0·00485

Arithm. Mittel der ersten vier Bestimmungen ... 0·00658

Nr. 5.

$A = 0 \cdot 3817$; $a = 13 \cdot 86$; $w_o = 1 \cdot 973$; $w_m = 2 \cdot 006$.

t	$a-x$	k	k'
0·6	13·86	—	—
23·5	13·04	0·00113	0·00701
48·4	12·34	0·00104	0·00667
91·4	11·24	0·00100	0·00653
161·7	9·92	0·00090	0·00644

Arithm. Mittel... 0·00666

Nr. 6.

$A = 0 \cdot 1905$; $a = 6 \cdot 92$; $w_0 = 1 \cdot 975$; $w_m = 1 \cdot 993$.

t	$a-x$	k	k'
0·4	6·95	—	—
23·4	6·70	0·00059	0·00736
48·3	6·47	0·00060	0·00756
91·6	6·15	0·00056	0·00717
161·6	5·68	0·00053	0·00709

Arithm. Mittel... 0·00725

Tabelle V.

Nr. 1.

$A = 0 \cdot 1901$; $a = 6 \cdot 90$; $w_o = 3 \cdot 39$; $w_m = 3 \cdot 40$.

t	$a-x$	k	k'
0·2	6·88	—	—
48·2	6·40	0·00068	0·00818
90·7	6·06	0·00062	0·00801
161·0	5·60	0·00056	0·00758
213·0	5·37	0·00051	0·00704
		Arithm. Mittel...	0·00770

Nr. 2.

$A = 0 \cdot 1415$; $a = 5 \cdot 96$; $w_o = 3 \cdot 755$; $w_m = 3 \cdot 767$.

t	$a-x$	k	k'
1·0	5·90	—	—
23·0	5·76	0·00066	0·01066
42·1	5·65	0·00056	0·00923
71·0	5·38	0·00063	0·01073
329·5	4·38	0·00041	0·00775
379·0	4·28	0·00038	0·00732
455·7	4·15	0·00035	0·00677
		Arithm. Mittel...	0·00874

Nr. 3.

$A = 0 \cdot 1424$; $a = 6 \cdot 00$; $w_o = 18 \cdot 15$; $w_m = 18 \cdot 16$.

t	$a-x$	k	k'
0·2	6·00	—	—
257·7	5·30	0·000209	0·00360
330·5	5·25	0·000175	0·00304
330·6	5·20	0·000188	0·00327
378·0	5·20	0·000165	0·00287
		Arithm. Mittel...	0·00320

Stellt man das Ergebnis der Versuche in wasserreicherem Alkohol mit dem der Bestimmungen in wasserarmem Alkohol zusammen, so erhält man:

w_m	A: 0·14	0·28	0·57
		$k'.10^5$	
0·1	683	655	625
0·7	702	654	638
1·4	744	682[1]	700
2·0	732	667	645

Es ergibt sich also daraus die sehr auffallende Tatsache, daß Wasserzusatz auf die direkte Esterbildung der Trichloressigsäure in Alkohol nicht verzögernd wirkt. Ja bei der kleinsten der untersuchten Konzentrationen ist sogar eher ein Ansteigen der Geschwindigkeitskonstanten zu bemerken, das bei noch größerem Wasserzusatz unverkennbar wird, denn man erhält z. B. bei Versuch Tabelle V, Nr. 1, für $w = 3{\cdot}7$ $k'.10^5 = 867$,[2] ein sehr großer Wasserzusatz bewirkt dann aber wieder ein Sinken der Konstanten, da bei $w = 18{\cdot}2$ $10^5.k'$ nur mehr gleich 320 gefunden wurde; allerdings ist dieser letztere Wert sicher zu niedrig, da bei diesen großen Wasserkonzentrationen — worauf auch das starke Sinken der bimolekularen Konstanten deutet — schon beträchtliche Verseifung stattfindet.

Vergleicht man diese Erscheinungen mit den bei der Benützung von Chlorwasserstoff als Katalysator beobachteten, wo bei $^1/_6$ n. HCl ein Wasserzusatz von $1^1/_3$ Molen entsprechend einem Alkohol von 97 Gewichtsprozenten den Wert der Konstanten im Durchschnitt auf etwa 9%[3] des

[1] korr.

[2] Gerade diese Erhöhung, die sonst schwer zu erklären wäre, scheint — abgesehen von den von Goldschmidt angeführten Tatsachen — darauf hinzuweisen, »daß eine Beziehung zwischen Esterifizierungsgeschwindigkeit und Konzentration der Wasserstoffionen besteht.« (Goldschmidt und Sunde, l. c.)

[3] Bei der Trichloressigsäure sinken, wie später gezeigt werden soll, die Konstanten unter den genannten Bedingungen — also mit Chlorwasserstoff als Katalysator — allerdings nur auf zirka 18%. Aber gerade diese Abweichung spricht ja dafür, daß der Reaktionsmechanismus jedenfalls ein viel komplizierterer ist, als sich nach der Goldschmidt'schen Hypothese erwarten ließe.

bei 0·05 (zirka 99·9%) Molen gemessenen Betrages herabsetzt, so müßte man, wenn die Goldschmidt'sche Hypothese, daß die Esterbildung durch ein Alkohol-Wasserstoff-Komplexion erfolgt und ihre Geschwindigkeit der Konzentration des letzteren proportional ist, richtig ist, annehmen, daß der Dissoziationsgrad der Trichloressigsäure zwischen Alkohol von 99·9 und 97 Gewichtsprozenten mindestens 11mal stärker zunimmt als der der Salzsäure unter gleichen Bedingungen. Das Leitvermögen der alkoholischen Salzsäure ändert sich allerdings nach den Messungen von Kablukoff[1] nur verhältnismäßig wenig bei Zusatz kleinerer Wassermengen; so findet der genannte Forscher in »absolutem« Alkohol für $v = 5 \cdot 95\ l$ $\mu = 16 \cdot 94$; bei 3·26 Gewichtsprozenten Wasser für $v = 6 \cdot 36\ l$ $\mu = 20 \cdot 81$ und bei 8·05 Gewichtsprozenten für $v = 7 \cdot 26$ $\mu = 27 \cdot 40$. Über den Wassereinfluß auf den Dissoziationsgrad der Trichloressigsäure liegen leider keine Messungen vor.[2] Wohl aber hat Godlewski[3] die Dissoziationskonstanten der Salizylsäure, Cyanessigsäure und Bromessigsäure in absolutem Alkohol und in Alkohol-Wassergemischen untersucht und gefunden, daß sie in Alkohol von 90 Volumprozenten etwa 30mal größer sind als in »absolutem«. Da nun der Dissoziationsgrad α, solange α gegen 1 zu vernachlässigen ist, bei gleichem Volum der Quadratwurzel aus den Dissoziationskonstanten proportional ist, so würde er sich im obigen Intervall nur im Verhältnis von 1 zu 5 bis 6 ändern.

Macht man nun die Annahme, daß sich die Trichloressigsäure ähnlich verhält wie die genannten Säuren[4] und vernachlässigt man selbst die gleichzeitige Zunahme des Dissoziationsgrades der Salzsäure, so würde sich bei 90 Volumprozenten

---

[1] Zeitschr. für physik. Chemie, *4*, 429.

[2] Ich beabsichtige daher auch, diesbezügliche Bestimmungen auszuführen.

[3] Chemisches Zentralblatt, 1904, II, 1275.

[4] Allerdings dürfte Wasserzusatz den Dissoziationsgrad der Trichloressigsäure in stärkerem Maße erhöhen als den der oben genannten Säuren. Denn nach den Versuchen von Godlewski und Meyer-Wildermann ist die Konstante der Trichloressigsäure (bei 25°) in »absolutem« Alkohol nur zirka 25mal größer als die der Cyanessigsäure (bei 18°), während sie doch in wässeriger Lösung mehr als 300mal so groß gefunden wird.

erst eine halb so starke Zunahme des α ergeben als die oben schon für 97 Gewichtsprozente oder etwa 98 Volumprozente geforderte.

Noch größer wird dieser Unterschied, wenn man auch die Versuche mit noch höherem Wassergehalt heranzieht. So erhält man bei der Benzoesäure mit 0·15normalem Chlorwasserstoff bei $2^1/_4$ Molen Wasser (zirka 95 Gewichtsprozente) mehr als 30mal, bei 0·4normalem Chlorwasserstoff und 4·2 Molen Wasser (zirka $90^1/_2$ Gewichtsprozente) mehr als 50mal kleinere Geschwindigkeitskonstanten als in Alkohol von 99·9%. Nach der Goldschmidt'schen Theorie müßte man daher annehmen, daß die Konzentration des wirksamen Alkohol-Wasserstoff-Komplexions durch den Wasserzusatz im letzteren Falle auf weniger als ein Fünfzigstel ihres Wertes in Alkohol von 99·9% herabgedrückt wurde. Bei der Trichloressigsäure aber beobachtet man bei $3^3/_4$ Molen Wasser (zirka $91^1/_2$ Gewichtsprozente) sogar eine größere Veresterungsgeschwindigkeit als in wasserarmem Alkohol, es müßte daher, um die zersetzende Wirkung des Wassers auf das Komplexion überzukompensieren, der Dissoziationsgrad auf mehr als das 50fache seines Betrages in Alkohol von 99·9% gestiegen sein, was wohl als recht unwahrscheinlich zu bezeichnen ist.

Für die einfachste Annahme, das abweichende Verhalten der Trichloressigsäure gegenüber dem der Salzsäure durch eine viel stärkere Erhöhung des Dissoziationsgrades der ersteren Säure im Vergleich zu dem der letzteren zu erklären, ergibt sich also auch hier wieder nur qualitative und sicher nicht quantitative Übereinstimmung. Aber es wäre sehr merkwürdig, daß in dem ganzen großen untersuchten Intervall von $A = 0{\cdot}1$ bis $2{\cdot}0$ und $A = 0{\cdot}14$ bis $0{\cdot}72$ sich die beiden entgegengesetzten Wirkungen des Wassers — Steigerung des Dissoziationsgrades der Trichloressigsäure einerseits und damit Erhöhung, Verminderung der Komplexionenkonzentration andrerseits und damit Verminderung der Veresterungsgeschwindigkeit — in solcher Weise kompensieren sollten, daß durchwegs, wenigstens innerhalb der möglichen Versuchsfehler, angenähert die gleichen bimolekularen Konstanten erhalten werden. Dazu kommt noch die weitere Schwierigkeit,

daß nach dem in der Anmerkung 1 auf p. 806 Gesagten eigentlich gar keine bimolekularen Konstanten zu erwarten waren.

Man wird also bloß sagen können, daß die Veresterung der Trichloressigsäure sowohl in wasserarmem als auch in wasserreicherem Alkohol angenähert nach der Gleichung für bimolekulare Reaktionen verläuft, ohne daß man eine einwandfreie Erklärung für diesen Reaktionsverlauf erbringen könnte.

B. Versuche über die durch Trichloressigsäure katalysierte Veresterung der Hydrozimtsäure.

In den nachstehenden Tabellen wurde bei den mit Sternchen versehenen Versuchsreihen mit $Ba(OH)_2$ und Phenolphtalein titriert. Da dabei der Trichloressigsäureester verseift wird, so wurde dessen Bildung nur bei der Berechnung der k/c_m und w_m berücksichtigt; die $(a-x)$ blieben bei diesen Versuchsserien unkorrigiert.

1. Versuche mit wasserarmem Alkohol.

Tabelle VI.

Nr. 1.

$c = 0{\cdot}1730$; A [1] $= 0{\cdot}1144$; $C = 7{\cdot}29$; $a = 4{\cdot}82$;

$d\,\frac{25°}{4°} = 0{\cdot}78548$; $w_o = 0{\cdot}035$; $w_m = 0{\cdot}062$; $c_m = 0{\cdot}169$.

t	$a-x$	$(a-x)$ korr.[2]	k unkorr.[2]	k korr.[2]	k korr./$c_m{}^2$
0·05	5·01	—	—	—	—
2·01	4·81	4·83	0·00908	0·00816	0·0472
15·23	3·76	3·88	0·00821	0·00732	0·0427
17·78	3·41	3·56	0·00942	0·00838	0·0489
23·85	3·00	3·20	0·00936	0·00818	0·0480
40·45	2·08	2·41	0·00945	0·00787	0·0466
63·85	1·14	1·65	0·01008	0·00757	00·452
			Mittelwerte...	0·00783	0·0463

[1] Der Farbenumschlag, sowohl bei der Titration der Hydrozimtsäure — 0·2925 *g* des von Kahlbaum bezogenen Präparates verbrauchten mit Rosolsäure als Indikator 16·2 *cm*³ 0·1184 n. NH_3 (berechnet 16·48 *cm*³) — als auch bei der Bestimmung des Säurengemisches war ein äußerst unscharfer.

[2] Die Berechnung der infolge von Veresterung verschwundenen Mole des Katalysators geschah nach der Gleichung $y = \frac{c^2 k' t}{1 + c k' t}$, wobei $k' = 0{\cdot}0068$ die für bimolekulare Reaktionen berechnete Veresterungskonstante ist. Sämtliche k sind von der ersten Bestimmung von $t = 0{\cdot}05$, $a-x = 5{\cdot}01$ ab gerechnet.

Nr. 2.*

$c = 0{\cdot}3334$; $A = 0{\cdot}0947$; $C = 13{\cdot}29$; $a = 3{\cdot}78$;

$d\,\frac{25°}{4°} = 0{\cdot}78578$; $w_o = 0{\cdot}079$; $w_m = 0{\cdot}115$; $c_m = 0{\cdot}324$.

t	$a-x$	Korrektur[1] in cm^3	k	k/c_m
0·4	3·87	—	—	—
15·45	2·27	0·43	0·0143	0·0436
16·40	2·14	0·46	0·0150	0·0459
22·0	1·83	0·61	0·0143	0·0439
40·5	0·92	1·07	0·0151	0·0473
		Mittelwerte...	0·0147	0·0453

Nr. 3.

$c = 0{\cdot}3334$; $A = 0{\cdot}0947$; $C = 12{\cdot}06$; $a = 3{\cdot}38$;

Alkohol wie bei Nr. 2; $w_m = 0{\cdot}127$; $c_m = 0{\cdot}320$.

			korr.	
t	$a-x$	$(a-x)$ korr.[1]	k	k/c_m
0·2	3·34	—	—	—
40·4	−0·06	0·92	0·0140	0·0437

Nr. 4.

$c = 0{\cdot}1664$; $A = 0{\cdot}0947$; $C = 6{\cdot}02$; $a = 3{\cdot}38$;

Alkohol wie bei Nr. 2; $w_m = 0{\cdot}116$; $c_m = 0{\cdot}161$.

			korr.	
t	$a-x$	$(a-x)$ korr.[2]	k	k/c_m
0·3	3·33	—	—	—
63·7	0·71	1·13	0·0747	0·0465

[1] $k' = 0{\cdot}0065$ angenommen.

[2] $k' = 0{\cdot}007$ angenommen.

Nr. 5.*

$c = 0{\cdot}1664$; $A = 0{\cdot}0947$; $C = 6{\cdot}63$; $a = 3{\cdot}78$;

Alkohol wie bei Nr. 2; $w_m = 0{\cdot}108$; $c_m = 0{\cdot}163$.

t	$a-x$	Korrektur in cm^3 [1]	k	k/c_m
0·4	3·73	—	—	—
15·5	2·86	0·11	0·00778	0·0472
22·10	2·47	0·16	0·00834	0·0507
40·60	1·71	0·30	0·00848	0·0521
63·65	1·03	0·46	0·00886	0·0551
		Mittelwerte...	0·00849	0·0522

Nr. 6.

$c = 0{\cdot}3322$; $A = 0{\cdot}0928$; $C = 14{\cdot}00$; $a = 3{\cdot}91$;

Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0{\cdot}063$; $c_m = 0{\cdot}325$.

			korr.	
t	$a-x$	$(a-x)$ korr.[2]	k	k/c_m
0·1	3·90	—	—	—
1·35	3·65	3·69	0·0185	0·056
3·65	3·35	3·46	0·0145	0·044
19·1	1·35	1·90	0·0164	0·050
		Mittelwerte...	0·0163	0·049

Nr. 7.*

$c = 0{\cdot}3371$; $A = 0{\cdot}0943$; $C = 13{\cdot}44$; $a = 3{\cdot}76$;

Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0{\cdot}064$; $c_m = 0{\cdot}3305$.

t	$a-x$	Korrektur in cm^3 [2]	k	k/c_m
0·1	3·73	—	—	—
19·2	1·94	0·53	0·0150	0·045

[1] $k' = 0{\cdot}007$ angenommen.

[2] $k' = 0{\cdot}0065$ angenommen.

Nr. 8.*

$c = 0{\cdot}0886$; $A = 0{\cdot}0905$; $C = 3{\cdot}53$; $a = 3{\cdot}61$;
Alkohol wie bei Nr. 2; $w_m = 0{\cdot}104$; $c_m = 0{\cdot}0878$.

t	$a-x$	Korrektur in cm^3 [1]	k	k/c_m
0·25	3·60	—	—	—
21·07	2·66	0·05	0·00603	0·0686
42·8	2·01	0·09	0·00581	0·0665
48·15	1·90	0·10	0·00567	0·0650
91·2	1·13	0·19	0·00547	0·0635
		Mittelwerte...	0·0563	0·0642

Nr. 9.

$c = 0{\cdot}0886$; $A = 0{\cdot}0905$; $C = 3{\cdot}22$; $a = 3{\cdot}29$;
Alkohol wie bei Nr. 2; $w_m = 0{\cdot}114$; $c_m = 0{\cdot}0864$.

			korr.	
t	$a-x$	$(a-x)$ korr.[1]	k	k/c_m
0·15	3·16	—	—	—
91·3	4·00	4·17	0·00560	0·0650

Nr. 10.*

$c = 0{\cdot}1817$; $A = 0{\cdot}0918$; $C = 7{\cdot}24$; $a = 3{\cdot}66$;
Alkohol wie bei Nr. 2; $w_m = 0{\cdot}103$; $c_m = 0{\cdot}176$.

t	$a-x$	Korrektur in cm^3 [1]	k	k/c_m
0·2	3·67	—	—	—
21·0	2·42	0·19	0·00856	0·0478
43·0	1·42	0·38	0·00956	0·0541
48·2	1·32	0·42	0·00919	0·0521
91·2	0·56	0·75	0·00894	0·0520
		Mittelwerte...	0·00911	0·0518

[1] $k' = 0{\cdot}007$.

Ordnet man obige Versuchsreihen nach steigenden Werten von c_m, so erhält man:

c_m	$10^3 . k/c_m$	w_m
0·086	65	0·114
0·088 *	64·2	0·104*
0·161	46·5	0·116
0·163 *	52·2*	0·108*
0·169	46	0·062
0·176	51·8	0·103
0·320	43·7	0·127
0·324 *	45·3*	0·115*
0·325	49	0·063
0·3305*	45 *	0·064

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit namentlich zwischen $c = 0{\cdot}09$ und 0·16 langsamer als die Trichloressigsäurekonzentration wächst.

H. Goldschmidt und E. Sunde[1] fanden zwischen 0·05- und 0·1 normaler Trichloressigsäure für Phenylessigsäure und Essigsäure eine starke Abweichung von der Proportionalität im gleichen Sinne; sie titrieren mit Natronlauge und brauchen daher die $a-x$ nicht zu korrigieren. Ihre Versuche sind also mit meinen mit Sternchen versehenen vergleichbar, unterscheiden sich aber von ihnen dadurch, daß keine Korrekturen wegen der Abnahme der Katalysatormenge angebracht wurden. Diese Korrekturen würden die Abnahme von der Proportionalität um einen allerdings nur geringfügigen Betrag — 1 bis 2% — verringern.

Die beiden eben genannten Forscher finden in Alkohol, »der zwischen 0·2 und 0·3 Volumprozente (Wasser) enthielt«, mit 0·1 normaler Trichloressigsäure für die Phenylessigsäure als Anfangswert 0·00587;[2] ich finde bei meinen Versuchen für

---

[1] L. c.

[2] Bei Berücksichtigung der Abnahme der Katalysatorkonzentration ergibt sich als Mittelwert $\frac{k}{10\,c_m} = 0{\cdot}00590$; der mittlere Wassergehalt dürfte, wie später gezeigt werden wird, etwa 0·17 Mole gewesen sein.

die Hydrozimtsäure mit zirka 0·09normaler Trichloressigsäure, reduziert auf $^1/_{10}$ normale Katalysatorkonzentration, 0·00646 im Mittel für einen allerdings etwas geringeren Wassergehalt. Da aber Wasserzusatz, wie im folgenden Abschnitt gezeigt werden soll, eine nur sehr schwach verzögernde Wirkung auf die durch diesen Katalysator beschleunigte Veresterung ausübt, kann von diesem geringen Unterschied abgesehen werden und es ergibt sich somit, daß die Hydrozimtsäure mit Trichloressigsäure rascher verestert als die Phenylessigsäure. Das gleiche Verhalten zeigen die beiden Säuren auch bei der unter dem Einflusse von alkoholischem Chlorwasserstoff vor sich gehenden Esterbildung.

Um dies zu zeigen, habe ich bei einigen der von H. Goldschmidt und O. Udby[1] angegebenen Versuche mit Phenylessigsäure mit $c = 0{\cdot}2$ und $c = 0{\cdot}5$ in der bekannten Weise die Mittelwerte der Konstanten und die mittleren Wasserkonzentrationen berechnet und damit die nach meiner allgemeinen Formel für die Hydrozimtsäure für die gleichen Salzsäure- und Wasserkonzentrationen abgeleiteten Werte zusammengestellt. Man erhält:

Tabelle VII.

Nr. 1.

$c = 0{\cdot}2.$

	Phenylessigsäure		Hydrozimtsäure
w_m	k	(Nr.)[2]	k
0·032	1·448	(5)	1·458
0·132	1·032	(19)	1·136
0·231	0·778	(20)	0·886
0·430	0·486	(21)	0·572
0·828	0·271	(23)	0·289

[1] L. c.

[2] Die Zahlen in Klammern geben die Versuchsnummern in der Arbeit von Goldschmidt und Udby.

Nr. 2.

$c = 0{\cdot}5.$

	Phenylessigsäure		Hydrozimtsäure
w_m	k	(Nr.)[1]	k
0·430	1·559	(25)	1·940
0·828	0·948	(26)	1·076

Bei $w_m = 0{\cdot}032$ fallen für $c = 0{\cdot}2$ die Konstanten der beiden Säuren so nahe zusammen, daß die Reihenfolge zweifelhaft sein könnte, zumal bei Ableitung der Formel, nach der die k der Hydrozimtsäure berechnet sind, Versuchsreihen mit so kleinen mittleren Wasserkonzentrationen nicht vorlagen und somit die Formel für dieses Gebiet keine sicheren Werte mehr gibt. Doch verestert tatsächlich, was ich einer mündlichen Mitteilung des Herrn H. Goldschmidt verdanke, auch bei so kleinen Wassergehalten die Hydrozimtsäure rascher als die Phenylessigsäure.

2. Versuche mit wasserreicherem Alkohol.

Tabelle VIII.

$w_o = 0{\cdot}645.$

Nr. 1.

$c = 0{\cdot}1730$; $A = 0{\cdot}1144$; $C = 7{\cdot}29$; $a = 4{\cdot}82$;
$w_m = 0{\cdot}679$; $c_m = 0{\cdot}168.$

			korr.	
t	$a-x$	$(a-x)$ korr.[2]	k[3]	k/c_m[3]
0·05	5·01	—	—	—
15·03	3·71	3·83	0·00834	0·0486
23·7	3·31	3·51	0·00653	0·0383
40·3	2·36	2·69	0·00671	0·0397
53·05	1·61	2·04	0·00736	0·0439
63·5	1·41	1·92	0·00656	0·0393
		Mittelwerte...	0·00693	0·0411

[1] Die Zahlen in Klammern geben die Versuchsnummern in der Arbeit von Goldschmidt und Udby.

[2] $k' = 0{\cdot}0068.$

[3] Von der ersten Bestimmung ($a-x = 5{\cdot}01$) ab gerechnet.

Nr. 2.

$c = 0{\cdot}3322$; $A = 0{\cdot}0928$; $C = 14{\cdot}00$; $a = 3{\cdot}91$;
$w_m = 0{\cdot}678$; $c_m = 0{\cdot}3205$.

			korr.	
t	$a-x$	$(a-x)$ korr.[1]	k	k/c_m
0·1	3·90	—	—	—
3·35	3·35	3·45	0·0162	0·049
19·1	1·75	2·30	0·0121	0·037
32·2	0·80	1·71	0·0112	0·035
43·6	0·00	1·20	0·0118	0·037
		Mittelwerte . . .	0·0117	0·036

Nr. 3.*

$c = 0{\cdot}3371$; $A = 0{\cdot}0943$; $C = 13{\cdot}44$; $a = 3{\cdot}76$;
$w_m = 0{\cdot}669$; $c_m = 0{\cdot}3305$.

		Korrektur		
t	$a-x$	in cm^3 [2]	k	k/c_m
0·1	3·73	—	—	—
19·2	2·31	1·15	0·0110	0·033

Tabelle IX.

$w_o = 1{\cdot}257$.

Nr. 1.

$c = 0{\cdot}1730$; $A = 0{\cdot}1144$; $C = 7{\cdot}29$; $a = 4{\cdot}82$;
$w_m = 1{\cdot}289$; $c_m = 0{\cdot}169$.

			korr.	
t	$a-x$	$(a-x)$ korr.[3]	k [4]	k/c_m [4]
0·07	4·91	—	—	—
14·85	3·81	3·93	0·00654	0·0381
17·40	3·66	3·81	0·00636	0·0372
23·60	3·26	3·46	0·00646	0·0379
40·60	2·46	2·79	0·00606	0·0359
63·30	1·51	2·02	0·00610	0·0365
		Mittelwerte . . .	0·00621	0·0368

[1] $k' = 0{\cdot}0065$.
[2] $k' = 0{\cdot}0065$.
[3] $k' = 0{\cdot}0068$.
[4] Von der ersten Bestimmung ($a-x = 4{\cdot}91$) ab gerechnet.

Nr. 2.

$c = 0{\cdot}3322$; $A = 0{\cdot}0928$; $C = 14{\cdot}00$; $a = 3{\cdot}91$;
$w_m = 1{\cdot}293$; $c_m = 0{\cdot}321$.

			korr.	
t	$a-x$	$(a-x)$ korr.[1]	k	k/c_m
0·05	3·85	—	—	—
3·05	3·45	3·54	0·0141	0·043
18·45	1·90	2·43	0·0112	0·034
31·9	0·83	1·73	0·0111	0·035
43·3	0·05	1·24	0·0115	0·036
		Mittelwerte...	0·0113	0·035

Nr. 3.*

$c = 0{\cdot}3371$; $A = 0{\cdot}0943$; $C = 13{\cdot}44$; $a = 3{\cdot}76$;
$w_m = 1{\cdot}281$; $c_m = 0{\cdot}3305$.

		Korrektur		
t	$a-x$	in cm^3 [1]	k	k/c_m
0·1	3·70	—	—	—
19·1	2·41	0·52	0·0101	0·031

Tabelle X.

$w_o = 1{\cdot}363$.

Nr. 1.*

$c = 0{\cdot}1664$; $A = 0{\cdot}0947$; $C = 6{\cdot}63$; $a = 3{\cdot}78$;
$w_m = 1{\cdot}389$; $c_m = 0{\cdot}162$.

		Korrektur		
t	$a-x$	in cm^3 [2]	k	k/c_m
0·45	3·74	—	—	—
2·75	3·63	0·02	0·00621	0·0374
21·98	2·78	0·16	0·00605	0·0368
40·65	2·13	0·30	0·00612	0·0376
63·15	1·57	0·46	0·00601	0·0375
		Mittelwerte...	0·00605	0·0374

[1] $k' = 0{\cdot}0065$.
[2] $k' = 0{\cdot}007$.

Nr. 2.

$c = 0{\cdot}1664$; $A = 0{\cdot}0947$; $C = 6{\cdot}02$; $a = 3{\cdot}38$;
$w_m = 1{\cdot}397$; $c_m = 0{\cdot}161$.

			korr.	
t	$a-x$	$(a-x)$ korr.[1]	k	k/c_m
0·55	3·33	—	—	—
63·25	0·93	1·35	0·00630	0·0392

Stellt man wieder die Mittelwerte aus den Versuchen mit wasserreicherem Alkohol mit denen aus den Bestimmungen in sehr wasserarmen weingeistigen Lösungen zusammen, so erhält man:

Tabelle XI.

	$c = 0{\cdot}17$	$c = 0{\cdot}3$
w_m	$10^3 . k/c_m$	$10^3 k/c_m$
0·1	49	46
0·7	41	35
1·3	37	33

Aus obiger Tabelle ergibt sich zweifellos, daß Wasserzusatz einen verzögernden Einfluß auf die durch Trichloressigsäure katalysierte Veresterung der Hydrozimtsäure ausübt. Dieses Resultat ist wichtig, weil sich bei der direkten Veresterung der Trichloressigsäure eine solche Wasserwirkung nicht beobachten ließ und so beweist, daß ein Unterschied zwischen der direkten und der indirekten Esterbildung besteht, beziehungsweise, daß bei gleichem Katalysator auch die Natur der zu veresternden Säure in bezug auf den Wassereinfluß eine wichtige Rolle spielt. Eine ähnliche Beobachtung machten Goldschmidt und Sunde,[2] wie bereits erwähnt, in bezug auf das Abfallen der Konstanten, während nach der später in der Arbeit von Goldschmidt und Udby[3] entwickelten Hypothese

[1] $k' = 0{\cdot}007$.
[2] L. c.
[3] L. c.

sich ein so bedeutender Unterschied jedenfalls nicht voraussehen läßt.[1]

C. Die Veresterungsgeschwindigkeit der Trichloressigsäure unter dem Einflusse von alkoholischer Salzsäure.

1. Versuche mit wasserarmem Alkohol.

Tabelle XII.

Nr. 1.

$c = 0{\cdot}3290$; $C = 13{\cdot}86$; $A = 0{\cdot}1545$; $a = 6{\cdot}52$;

Alkohol $d\,\frac{25°}{4°} = 0{\cdot}78548 = 99{\cdot}92\,\%$;

$w_o = 0{\cdot}035$; $w_m = 0{\cdot}089$.

t	$a-x$	k	k/c
0·10	6·44	—	—
1·05	5·89	0·0420	0·128
8·20	3·09	0·0395	0·120
9·00	2·94	0·0384	0·117
18·65	1·34	0·0369	0·112
19·65	1·31	0·0355	0·108
25·05	1·04	0·0318	0·097
Mittelwerte...		0·0365	0·111

[1] Die kleinen Abweichungen seiner Konstante r, also Abweichungen im Wassereinflusse bei gleichem Katalysator (HCl) und verschiedener zu veresternder Säure, führt Goldschmidt auf Bindung eines Teiles des Katalysators (HCl) durch den Ester der letzteren zurück, ein Einfluß, der sich je nach der Natur dieser Säure verschieden äußern müsse. Nun habe ich allerdings gleichfalls nachweisen können, daß bei Wahl von Salzsäure als Katalysator zwar weitgehende Analogien in bezug auf den Wassereinfluß bei den verschiedenen Säuren sich zeigen, daß aber dennoch die Versuchsfehler übersteigende Abweichungen vorhanden sind, Abweichungen, die zu groß sind, als daß sie durch die verschiedene Esterwirkung, die sich überdies nicht bei den Anfangswerten, sondern erst bei weiter vorgeschrittenem Umsatze zeigen könnte, erklärt werden könnten. Denn dieser Einfluß des Esters ist, wie ich bei der Benzoesäure (Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wissensch. in Wien, math.-naturw. Klasse, Bd. CXV, Abt. IIb, p. 392 [1906]) dargelegt habe, neben

Nr. 2.

$c = 0{\cdot}1649$; $C = 6{\cdot}95$; $A = 0{\cdot}1553$; $a = 6{\cdot}55$;

Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0{\cdot}082$.

t	$a-x$	k	k/c
0·1	6·63	—	—
7·85	4·43	0·0216	0·131
8·50	4·33	0·0211	0·128
18·15	2·80	0·0203	0·123
20·50	2·52	0·0202	0·123
23·45	2·30	0·0194	0·118
42·80	1·25	0·0168	0·102
Mittelwerte...		0·0196	0·119

Nr. 3.

$c = 0{\cdot}6727$; $C = 28{\cdot}35$; $A = 0{\cdot}1098$; $a = 4{\cdot}63$;

Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0{\cdot}066$.

t	$a-x$	k	k/c
0·09	4·58	—	—
1·61	3·63	0·0655	0·0974
3·97	2·45	0·0696	0·1036
4·42	2·30	0·0687	0·1021
5·97	1·80	0·0687	0·1021
8·57	1·23	0·0670	0·0996
Mittelwerte...		0·0683	0·102

Ordnet man obige Versuchsreihen nach steigenden Salzsäurekonzentrationen, so erhält man:

---

der Wasserwirkung, zumal bei kleineren Konzentrationen der zu veresternden Säure, zu vernachlässigen — auch H. Goldschmidt bemerkt, »daß der Fehler, der durch diese Beeinflussung in die Konstante r hineingebracht wird, nicht sehr groß sein kann« — und kann auch bei den übrigen Säuren nicht wesentlich größer sein, sonst hätte sich dies bei der Rückrechnung der Versuche mit größeren A-Konzentrationen mit Hilfe der nur aus Versuchsreihen mit kleinen A-Konzentrationen abgeleiteten Formeln, die also wesentlich nur die Wasserwirkung berücksichtigen, zeigen müssen.

sich ein so bedeutender Unterschied jedenfalls nicht voraussehen läßt.[1]

C. Die Veresterungsgeschwindigkeit der Trichloressigsäure unter dem Einflusse von alkoholischer Salzsäure.

1. Versuche mit wasserarmem Alkohol.

Tabelle XII.

Nr. 1.

$c = 0{\cdot}3290$; $C = 13{\cdot}86$; $A = 0{\cdot}1545$; $a = 6{\cdot}52$;

Alkohol $d\,\frac{25°}{4°} = 0{\cdot}78548 = 99{\cdot}92\,\%$;

$w_o = 0{\cdot}035$; $w_m = 0{\cdot}089$.

t	$a-x$	k	k/c
0·10	6·44	—	—
1·05	5·89	0·0420	0·128
8·20	3·09	0·0395	0·120
9·00	2·94	0·0384	0·117
18·65	1·34	0·0369	0·112
19·65	1·31	0·0355	0·108
25·05	1·04	0·0318	0·097
	Mittelwerte...	0·0365	0·111

[1] Die kleinen Abweichungen seiner Konstante r, also Abweichungen im Wassereinflusse bei gleichem Katalysator (HCl) und verschiedener zu veresternder Säure, führt Goldschmidt auf Bindung eines Teiles des Katalysators (HCl) durch den Ester der letzteren zurück, ein Einfluß, der sich je nach der Natur dieser Säure verschieden äußern müsse. Nun habe ich allerdings gleichfalls nachweisen können, daß bei Wahl von Salzsäure als Katalysator zwar weitgehende Analogien in bezug auf den Wassereinfluß bei den verschiedenen Säuren sich zeigen, daß aber dennoch die Versuchsfehler übersteigende Abweichungen vorhanden sind, Abweichungen, die zu groß sind, als daß sie durch die verschiedene Esterwirkung, die sich überdies nicht bei den Anfangswerten, sondern erst bei weiter vorgeschrittenem Umsatze zeigen könnte, erklärt werden könnten. Denn dieser Einfluß des Esters ist, wie ich bei der Benzoesäure (Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wissensch. in Wien, math.-naturw. Klasse, Bd. CXV, Abt. IIb, p. 392 [1906]) dargelegt habe, neben

Nr. 2.

$c = 0{\cdot}1649$; $C = 6{\cdot}95$; $A = 0{\cdot}1553$; $a = 6{\cdot}55$;

Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0{\cdot}082$.

t	$a-x$	k	k/c
0·1	6·63	—	—
7·85	4·43	0·0216	0·131
8·50	4·33	0·0211	0·128
18·15	2·80	0·0203	0·123
20·50	2·52	0·0202	0·123
23·45	2·30	0·0194	0·118
42·80	1·25	0·0168	0·102
	Mittelwerte...	0·0196	0·119

Nr. 3.

$c = 0{\cdot}6727$; $C = 28{\cdot}35$; $A = 0{\cdot}1098$; $a = 4{\cdot}63$;

Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0{\cdot}066$.

t	$a-x$	k	k/c
0·09	4·58	—	—
1·61	3·63	0·0655	0·0974
3·97	2·45	0·0696	0·1036
4·42	2·30	0·0687	0·1021
5·97	1·80	0·0687	0·1021
8·57	1·23	0·0670	0·0996
	Mittelwerte...	0·0683	0·102

Ordnet man obige Versuchsreihen nach steigenden Salzsäurekonzentrationen, so erhält man:

---

der Wasserwirkung, zumal bei kleineren Konzentrationen der zu veresternden Säure, zu vernachlässigen — auch H. Goldschmidt bemerkt, »daß der Fehler, der durch diese Beeinflussung in die Konstante r hineingebracht wird, nicht sehr groß sein kann« — und kann auch bei den übrigen Säuren nicht wesentlich größer sein, sonst hätte sich dies bei der Rückrechnung der Versuche mit größeren A-Konzentrationen mit Hilfe der nur aus Versuchsreihen mit kleinen A-Konzentrationen abgeleiteten Formeln, die also wesentlich nur die Wasserwirkung berücksichtigen, zeigen müssen.

c	k/c	$10^3 . w_m$
0·1649	0·119	82
0·3290	0·111	89
0·6727	0·102	66

Aus obigen Zahlen ergibt sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in wasserarmem Alkohol langsamer als die Salzsäurekonzentration ansteigt, wie ich dies schon für eine größere Anzahl von Säuren für w_m etwa $= 0{\cdot}04-0{\cdot}08$ habe konstatieren können.[1] Freilich zeigen eine Reihe von Säuren, so namentlich die 1, 3, 5-Dinitrobenzoesäure und die Amidobenzoesäuren, letztere, wie es scheint, auch dann, wenn man nur die »freie« Salzsäure in Betracht zieht, das entgegengesetzte Verhalten.[2] Mit Rücksicht auf die zum Teil sehr beträchtlichen Abweichungen der zuletzt genannten Säuren kann es wohl als ausgeschlossen betrachtet werden, daß bei völligem Ausschluß von Wasser die Veresterungsgeschwindigkeiten sämtlicher Säuren der Forderung der Goldschmidt'schen Hypothese gemäß langsamer wachsen als die Chlorwasserstoffkonzentrationen.

2. Versuche mit wasserreicherem Alkohol.

Tabelle XIII.

$w_o = 0{\cdot}645.$

Nr. 1.

$c = 0{\cdot}1649; \quad C = 6{\cdot}95; \quad A = 0{\cdot}1553; \quad a = 6{\cdot}55;$

$w_m = 0{\cdot}668.$

t	$a-x$	k	k/c
0·30	6·63	—	—
7·80	5·73	0·00743	0·0451
18·40	4·80	0·00734	0·0445
23·20	4·45	0·00723	0·0438
27·50	4·20	0·00702	1·0426
42·70	3·45	0·00652	0·0395
	Mittel[3] . . .	0·00717	0·0435

[1] Vgl. Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wissensch., math.-naturw. Klasse, Bd. CXVI, Abt. IIb, 1907, 66, 88, 577, 593, 881, 980, 988, 1098.

[2] Bd. CXV (1906), 807, 812, 826; Bd. CXVI (1907), 475, 479, 872, 1090.

[3] Hier und bei den folgenden Versuchsreihen mit wasserreicherem Alkohol wurde nicht der sogenannte Mittelwert, sondern das arithmetische Mittel angegeben, wobei überdies die letzte Bestimmung nur mit halb so großem

Nr. 2.

$c = 0{\cdot}3312$; $C = 13{\cdot}96$; $A = 0{\cdot}1557$; $a = 6{\cdot}56$;
$w_m = 0{\cdot}682$.

t	$a-x$	k	k/c
0·05	6·64	—	—
8·05	4·91	0·0157	0·0473
18·60	3·44	0·0151	0·0455
23·65	2·87	0·0152	0·0460
42·95	1·89	0·0126	0·0380
	Mittel...	0·0149	0·0451

Nr. 3.

$c = 0{\cdot}6707$; $C = 28{\cdot}26$; $A = 0{\cdot}1095$; $a = 4{\cdot}61$;
$w_m = 0{\cdot}671$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	k/c
0·10	4·42	4·56	−0·14	—	—
2·10	3·62	3·65	−0·03	0·0502	0·0748
4·55	2·72	2·79	−0·07	0·0504	0·0752
5·75	2·42	2·45	−0·03	0·0488	0·0727
8·85	1·74	1·74	±0·00	0·0479	0·0714
24·90	0·57	0·31	+0·26	0·0365	0·0544
			Mittel...	0·0479	0·0714

Tabelle XIV.

$w_o = 1{\cdot}255$.

Nr. 1.

$c = 0{\cdot}1649$; $C = 6{\cdot}95$; $A = 0{\cdot}1553$; $a = 6{\cdot}55$;
$w_m = 1{\cdot}273$.

t	$a-x$	k	k/c
0·05	6·65	—	—
7·67	6·15	0·00356	0·0216
18·30	5·45	0·00436	0·0264
23·20	5·17	0·00443	0·0268
42·55	4·35	0·00428	0·0253
67·00	3·55	0·00397	0·0241
	Mittel...	0·00414	0·0251

Gewichte wie die übrigen Bestimmungen berücksichtigt ist, denn es findet, wie in dem Abschnitt über die Verseifung gezeigt werden wird, in wasserreicherem Alkohol Wiederverseifung des gebildeten Esters statt.

Nr. 2.

$c = 0{\cdot}3304$; $C = 13{\cdot}92$; $A = 0{\cdot}1553$; $a = 6{\cdot}55$;

$w_m = 1{\cdot}282$.

t	$a-x$	k	k/c
0·10	6·63	—	—
7·97	5·55	0·00900	0·0272
18·60	4·48	0·00886	0·0268
23·35	4·03	0·00902	0·0273
27·65	3·83	0·00842	0·0255
42·90	3·00	0·00790	0·0239
	Mittel...	0·00872	0·0264

Nr. 3.

$c = 0{\cdot}6712$; $C = 28{\cdot}28$; $A = 0{\cdot}1096$; $a = 4{\cdot}62$;

$w_m = 1{\cdot}267$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	k/c
0·22	4·45	4·56	−0·11	—	—
4·42	3·52	3·58	−0·06	0·0267	0·0397
6·24	3·13	3·22	−0·09	0·0271	0·0403
25·07	1·65	1·09	+0·56	0·0178	0·0266
			Mittel...	0·0251	0·0373

Obige Versuche lassen wieder erkennen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in wasserreicherem Alkohol, wie stets bei Benützung von Salzsäure als Katalysator, rascher als die Konzentration des letzteren zunimmt:

$w_m = 0{\cdot}668$ bis $0{\cdot}682$

c	0·1649	0·3312	0·6707
$10^4\, k/c$.....	435	451	714

$w_m = 1{\cdot}267$ bis $1{\cdot}283$

c	0·1649	0·3304	0·6712
$10^4\, k/c$.....	251	264	373

Auffallend ist die sehr geringe Abweichung von der Proportionalität zwischen $^1/_6$- und $^1/_3$normalem Chlorwasserstoff.

3. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt und von der Salzsäurekonzentration.

Die Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit der Trichloressigsäure (für Brigg'sche Logarithmen, 25° und Zeit in Stunden) lassen sich durch nachstehende Formel als Funktionen vom Wassergehalt und der Salzsäurekonzentration darstellen:

$$\frac{1}{k} = 6{\cdot}554 + \frac{4{\cdot}850}{c} + \frac{0{\cdot}0985}{c^2} + \left(-40{\cdot}15 + \frac{35{\cdot}39}{c} - \frac{0{\cdot}9550}{c^2}\right) w + \left(-16{\cdot}90 + \frac{12{\cdot}98}{c} - \frac{1{\cdot}259}{c^2}\right) w^2.$$

Sie gilt für Wassergehalte von $w = 0{\cdot}07$ bis $1{\cdot}3$ und für Salzsäurekonzentrationen von $c = 0{\cdot}16$ bis $0{\cdot}67$.

Die Rückrechnung der Versuchsreihen nach obiger Formel in jenen Fällen, wo sie sich als notwendig erwies, zeigt — mit Ausnahme der jeweiligen letzten Bestimmungen in wasserreicherem Alkohol, wo, wie früher bemerkt, bereits Verseifung eintritt — eine hinlängliche Übereinstimmung. H. Goldschmidt und O. Udby[1] finden für $0{\cdot}1$ n. HCl bei $w_m = 0{\cdot}30$, $k = 0{\cdot}152$, bei $w_m = 0{\cdot}070$, $k = 0{\cdot}141$; nach obiger Formel würde man $k = 0{\cdot}140$, beziehungsweise $0{\cdot}125$ berechnen, was mit Rücksicht darauf, daß die Gleichung für dieses Gebiet extrapoliert wurde, noch als eine hinreichende Annäherung bezeichnet werden darf.

---

[1] Zeitschr. für physik. Chemie, *60*, 728 (1907).

D. Verseifungsversuche mit Trichloressigsäureäthylester.

1. Versuch mit wasserarmem Alkohol.

Tabelle XV.

$A^1 = 0{\cdot}2912$; $a = 12{\cdot}27$; $E^2 = 0{\cdot}1755$; $e = 7{\cdot}40$;
$w_o = 0{\cdot}046$.

t	$a-x$	k	k'
0·5	12·32	—	—
270·0	8·13	0·000662	0·00648
336·0	7·50	0·000636	0·00650
336·3	7·55	0·000627	0·00639
363·5	7·31	0·000619	0·00641
384	7·29	0·000589	0·00625
		Arithm. Mittel...	0·00640

2. Versuche mit wasserreicherem Alkohol.

Tabelle XVI.

$w_o = 0{\cdot}687$.

$A = 0{\cdot}0071$; $a = 0{\cdot}30$; $E = 0{\cdot}1753$; $e = 7{\cdot}39$.

t	$a+y^3$
0·5	0·30
263·5	0·30
336	0·35
336·1	0·35
383·7	0·33
383·8	0·35

---

[1] Mole Trichloressigsäure pro Liter.

[2] E = Mole Trichloressigsäureäthylester pro Liter.

[3] y sind die durch Verseifung entstandenen Mengen Trichloressigsäure, ausgedrückt in Kubikzentimetern 0·1184 n. NH_3 für 4·99 cm^3 Mischung.

Tabelle XVII.

$w_o = 1 \cdot 28$.

Nr. 1.

$A = 0 \cdot 0071$; $a = 0 \cdot 30$; $E = 0 \cdot 1753$; $e = 7 \cdot 39$.

t	$a+y$	$k_1 = \frac{1}{t(A+E)} \cdot \ln \frac{E}{A} \frac{A+Y}{E-Y}$
0·5	0·25	—
264	0·35	0·0033
336	0·50	0·0088
336·1	0·45	0·0069
383·9	0·50	0·0077
384	0·50	0·0077

Nr. 2.

$A = 0 \cdot 2909$; $a = 12 \cdot 26$; $E = 0 \cdot 1753$; $e = 7 \cdot 39$.

t	$a-x$	x gef.	x ber.[1]	k	k'	x ber.–x gef. $= y$	k_2 [1]
0·5	12·32	—	—	—	—	—	—
264·0	9·10	3·16	4·16	0·000490	0·00452	1·00	0·00167
336·0	8·75	3·51	4·84	0·000436	0·00410	1·33	0·00174
336·2	8·70	3·46	4·84	0·000443	0·00407	1·38	0·00181
363·6	8·58	3·68	5·07	0·000426	0·00405	1·39	0·00168
383·7	8·60	3·66	5·24	0·000401	0·00373	1·58	0·00182

Arithm. Mittel... 0·00174

Bei obigen Versuchen wurde die Trichloressigsäure als Katalysator hinzugefügt, da Versuche mit reinem Ester, also bei Abwesenheit von freier Säure, mit den bei der Veresterung angestellten nicht vergleichbar gewesen wären und sich somit die Frage, ob unter den bei der Veresterung eingehaltenen Bedingungen Verseifung eintritt oder nicht, in einwandfreier Weise nicht hätte entscheiden lassen.

---

[1] Berechnet in der nachstehend besprochenen Weise.

In wasserarmem Alkohol läßt sich nun keine Verseifung konstatieren, wie aus der guten Übereinstimmung der in Tabelle XV, Nr. 1, erhaltenen Konstanten $k' = 0{\cdot}00640$ mit dem Mittelwerte von Tabelle I, Nr. 2, $k' = 0{\cdot}00655$, hervorgeht. Letzterer Versuch wird deshalb zum Vergleich herangezogen, weil er bei fast gleichen Wasser- und Trichloressigsäurekonzentrationen angestellt wurde wie der Verseifungsversuch.

In wasserreicherem Alkohol findet dagegen, wenigstens von $w = 1{\cdot}28$ ab, Verseifung statt, und zwar sowohl bei Anwesenheit von sehr kleinen als auch von größeren Mengen freier Säure.

Die bei Tabelle XVII, Nr. 1, angegebene Konstante wurde in folgender Weise ermittelt: Bezeichnet A die Anfangskonzentration der Trichloressigsäure, Y den Zuwachs der letzteren infolge der Verseifung des Trichloressigsäureäthylesters E, alles ausgedrückt in Molen pro Liter bei 25°, so erhält man für die Verseifungsgeschwindigkeit:

$$\frac{dY}{dt} = k_1(A+Y)(E-Y),$$

wenn man die Annahme macht, daß sie der freien Trichloressigsäurekonzentration[1] proportional ist.[2] Die Integration obiger Differentialgleichung zwischen den Grenzen 0 und t ergibt dann

$$k_1 = \frac{1}{t(A+E)} \cdot \ln \frac{E(A+Y)}{A(E-Y)}.$$

Bei Tabelle XVII, Nr. 2, wurde die Konstante k_2 der Verseifungsgeschwindigkeit in folgender Weise angenähert zu berechnen versucht:

---

[1] Beziehungsweise den dieser angenähert proportionalen Wasserstoffionen.

[2] Die Veresterung ist dabei nicht berücksichtigt; nimmt man auch hier die Veresterungskonstante $k' = 0{\cdot}007$ an, so wären bei obigem Versuche von den ursprünglich vorhandenen 0·0071 Molen Trichloressigsäure nach 384 Stunden erst 0·00013 Mole (zirka 2%), von den im Durchschnitt vorhandenen 0·009 Molen erst 0·00021 Mole ($2\frac{1}{3}$%) nach der gleichen Zeit verestert.

Bei dem Veresterungsversuche von Tabelle III, Nr. 2, dessen Trichloressigsäure- und Wasserkonzentration angenähert die gleiche ist wie die des in Rede stehenden Versuches, ergaben die ersten drei Messungen, die sich auf geringen Umsatz beziehen und wo daher die Verseifung noch nicht stark in Betracht kommen konnte, die bimolekulare Veresterungskonstante $k' = 0{\cdot}00667$. Mit Hilfe dieses Wertes wurden dann die x ermittelt, die man hätte finden müssen, falls keine Verseifung stattgefunden hätte und der Ester ebenso wie in wasserarmem Alkohol auch keine merklich verzögernde Wirkung auf die Veresterungsgeschwindigkeit ausübt. Die Differenz zwischen den berechneten und den gefundenen x gibt dann die verseifte Menge y (in Kubikzentimetern oder Y in Molen).

Setzt man nun diese verseifte Menge

$$Y = k_2 A_m . E_m . t,$$

wobei $A_m = A - \frac{X}{2}$,[1] $E_m = E + \frac{X}{2}$ [1] die jeweils als konstant angenommene mittlere Säure-, beziehungsweise Estermenge bedeuten, so hat man lauter bekannte Größen, aus denen sich das k_2 berechnen läßt.

Die so ermittelten k_2 stimmen mit den ungefähr für die gleiche Wasser- und Esterkonzentration, aber eine etwa 30mal kleinere Säuremenge berechneten k_1 wenigstens der Größenordnung nach überein. Bei der infolge des minimalen Umsatzes bei k_1 und der sonstigen Versuchsfehler bedingten Unsicherheit dieser Werte wird man sich damit begnügen können, zumal die Abweichung in dem Sinne liegt, wie man sie bei einer Wasserstoffionenkatalyse erwarten sollte. In der Tat muß eine etwa $^1/_{100}$normale alkoholische Lösung von Trichloressigsäure erheblich stärker dissoziiert sein als eine etwa $^1/_4$normale. Nach Meyer-Wildermann[2] verhalten sich auch — in Alkohol, der dreimal besser leitete als der von 99% — die μ_v für $^1/_4$- und $^1/_{100}$normale Trichloressigsäure bei 25° etwa wie 0·5 zu 1·7, während k_2 zu k_1 im Verhältnis 1 : 4 steht.

[1] $X = X$ gef.

[2] Zeitschr. für physik. Chemie, *14*, 231 (1894).

Mit Hilfe dieser Verseifungskonstante $k_2 = 0{\cdot}000174$ wurden dann nach der Gleichung $y = \left(A - \frac{X}{2}\right) \cdot \frac{x}{2} \cdot k_2 t$ bei Tabelle III, Nr. 2, die wiederverseiften Mengen in Kubikzentimetern berechnet und daraus die k' korr.; die letzteren zeigen eine befriedigende Konstanz.

Nachstehend gebe ich noch einen Versuch über die Verseifung des Trichloressigsäureesters durch alkoholischen Chlorwasserstoff; dabei ist die Wiederveresterung der gebildeten Säure berücksichtigt und die Esterkonzentration als konstant angenommen. Man hat also $\frac{dy}{dt} = kce_m - k'(a+y)$ und durch Integration obiger Differentialgleichung zwischen den Grenzen 0 und t erhält man:

$$t = \frac{1}{k'} \ln \frac{kce_m - k'a}{kce_m - k'(a+y)}.$$

Darin bedeutet wieder c die Chlorwasserstoffkonzentration in Molen pro Liter, während e_m die mittlere Esterkonzentration, a die schon bei Beginn des Versuches vorhandene, y die während der Reaktion entstandene Trichloressigsäuremenge bedeuten, alles in Kubikzentimetern äquivalenter Ammoniaklösung für 5 cm^3 Mischung; k' ist 0·0204, die nach der bereits besprochenen Formel für das c und w_m des Versuches und natürliche Logarithmen berechnete Veresterungskonstante.

Tabelle XVIII.

$c = 0{\cdot}2175$; $C = 7{\cdot}90$; $A = 0{\cdot}0071$; $a = 0{\cdot}26$; $E = 0{\cdot}1753$; $e = 6{\cdot}36$; $e_m = 6{\cdot}10$; $w_o = 0{\cdot}725$; $w_m = 0{\cdot}718$.

t	y	$k.c$
0·1	0·04	—
3·1	0·09	0·0058
18·5	0·34	$0{\cdot}0044_9$
42·3	0·62	$0{\cdot}0044_6$
72·0	0·73	$0{\cdot}0040_5$
141·6	0·84	$0{\cdot}0038_5$
Arithm. Mittel der vier letzten Bestimmungen...		$0{\cdot}0042_2$ [1]

[1] Im Gleichgewichte wären also zirka 83% Ester und 17% Säure vorhanden.

Daraus berechnet sich $k = 0{\cdot}0194$, also etwa 100mal größer als der obige für etwa gleiche Trichloressigsäurekonzentration und $w = 1{\cdot}28$ erhaltene Wert; vergleichsweise füge ich hinzu, daß die Hydrozimtsäure in wasserarmem Alkohol mit $^1/_6$normalem Chlorwasserstoff als Katalysator etwa 150mal rascher verestert als mit Trichloressigsäure, die Essigsäure nach Goldschmidt und Sunde 104mal rascher. In wasserreicherem Alkohol sind diese Verhältniszahlen allerdings viel kleiner, für Hydrozimtsäure bei $w = 1^1/_3$, $c = ^1/_6$ nur zirka 19.

E. Vergleich mit anderen Säuren.

Nachstehend gebe ich einen Vergleich der Konstanten der Trichloressigsäure und der Benzoesäure — die der letzteren sind als Einheit gewählt — bei verschiedenen Wasser- und Salzsäurekonzentrationen:

Tabelle XIX.

	$c = 0{\cdot}1667$	$c = 0{\cdot}3333$	$c = 0{\cdot}6667$
w	k	k	k
0·052	2·44	2·13	1·94
0·720	4·73	3·70	4·04
1·333	6·31	5·20	6·47

Aus obiger Zusammenstellung erhellt, daß der verzögernde Einfluß des Wassers bei der Trichloressigsäure ein weit geringerer ist als bei der Benzoesäure.

Ein solches abweichendes Verhalten ergibt sich auch, wenn man die nach den schon öfter besprochenen Punkten 1 und 2[1] für die Trichloressigsäure (T) gebildeten Faktoren mit den Mittelwerten der Faktoren von 18 früher untersuchten Säuren (M_{18}) vergleicht:

---

[1] Vgl. Monatshefte für Chemie, *27*, 1037 (1906).

Tabelle XX.

1.	T	0·317,	0·185;	0·365,	0·216;	0·661, 0·500
	M_{18}	0·190,	0·087;	0·241,	0·112;	0·386, 0·183
2.	T	2·14,	6·63;	2·16,	8·58	
	M_{18}	2·72,	8·28;	2·64,	8·59	

Aus Punkt 1 ergibt sich, daß der verzögernde Einfluß des Wassers bei $1^1/_3$ Molen bei der Trichloressigsäure nur halb so groß — bei $^2/_3$n. HCl sogar noch beträchtlich kleiner — ist als bei den früher untersuchten Säuren. Dabei sind die für die Trichloressigsäure in wasserreicherem Alkohol erhaltenen Konstanten eher etwas zu niedrig, da die Verseifung nicht berücksichtigt wurde.

Eine so bedeutende Abweichung im Wassereinfluß bei verschiedenen Säuren und gleichem Katalysator steht wieder im Widerspruch zur Goldschmidt'schen Theorie, nach der sich, wie bereits bei der Besprechung der katalysierenden Wirkung der Trichloressigsäure ausgeführt, nur geringfügige Abweichungen erklären ließen. Man muß also auch bei diesem Katalysator annehmen, daß die Natur der zu veresternden Säure von Einfluß auf die Art der Wasserwirkung ist, während nach Goldschmidt's Hypothese bekanntlich die letztere nur in dem Einfluß auf die Dissoziation des Alkohol-Wasserstoff-Komplexions bestehen soll, demnach von der Natur der zu veresternden Säure unabhängig sein müßte.

Interessant war es auch, sich die Frage vorzulegen, ob das Verhältnis zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten, welche die Trichloressigsäure sich selbst zu dem, welches ihr Chlorwasserstoff erteilt, das gleiche ist wie das zwischen den mit den beiden genannten Katalysatoren bei einer anderen Säure — der Hydrozimtsäure — gemessenen Geschwindigkeiten, wie es bei der Annahme, daß nur die Alkohol-Wasserstoff-Komplexionen reagieren, zu erwarten war.

Indessen haben schon Goldschmidt und Sunde,[1] die ähnliche Betrachtungen mit den beiden obigen Katalysatoren

[1] L. c.

und Essigsäure einerseits, Phenylessigsäure andrerseits anstellten, als auf »eine schwer zu erklärende Erscheinung« auf den Umstand hingewiesen, »daß das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für verschiedene Katalysatoren von der zu veresternden Säure nicht unabhängig zu sein scheint«. Denn sie fanden für 0·1 normale Katalysatorkonzentration und Alkohol, der 0·2 bis 0·3 Volumprozente Wasser enthielt, unter Benützung der jeweiligen Anfangswerte der einzelnen Versuchsserien bei der Phenylessigsäure $\frac{k_{HCl}}{k_T}$ [1] $= \frac{0{\cdot}45}{0{\cdot}00587} =$ $= 76$ und bei Essigsäure $\frac{k_{HCl}}{k_T} = \frac{1{\cdot}15}{0{\cdot}011} = 104$. Benützt man statt der jeweiligen ersten Bestimmungen die Mittelwerte und bringt man überdies bei der Trichloressigsäure die wegen der Abnahme der letzteren durch Veresterung nötigen Korrekturen an, so wird der Unterschied etwas geringer. Man erhält für die Phenylessigsäure $\frac{k_{HCl}}{k_T} = \frac{0{\cdot}429}{0{\cdot}00590} = 73$ und bei der Essigsäure $\frac{k_{HCl}}{k_T} = \frac{1{\cdot}075}{0{\cdot}117} = 92$.

Es zeigt sich also noch immerhin wenigstens eine angenäherte Übereinstimmung. Wesentlich anders verhält es sich dagegen, wenn man die Trichloressigsäure mit der Hydrozimtsäure vergleicht.

Tabelle XXI.

$w = 0{\cdot}1$.

Konzentration des	Trichloressigsäure			Hydrozimtsäure	
Katalysators...	0·1667;	0·3333;	0·6667.	0·1667;	0·3333
$\frac{k_{HCl}}{k_T}$ [2]	37	36	33	124 [3]	149 [3]

[1] k_T = monomolekulare Konstante, die mit Trichloressigsäure als Katalysator erhalten wurde.

[2] Die bimolekulare Konstante der Trichloressigsäure wurde durchwegs $= 0{\cdot}007$ angenommen; zum Vergleich mußten dann die k_{HCl} auf natürliche Logarithmen und normale Salzsäurekonzentration reduziert werden.

[3] Um die Faktoren bei der Hydrozimtsäure mit den von Goldschmidt und Sunde für Essigsäure und Phenylessigsäure erhaltenen vergleichen zu

Hier kann auch nur von einer angenäherten Übereinstimmung der für die beiden Säuren geltenden Faktoren keine Rede mehr sein, was eben im Widerspruch steht mit der Annahme einer Wasserstoffionenkatalyse oder mit der Hypothese von den Komplexionen als wirksames Zwischenprodukt.

Als eine nur zufällige Übereinstimmung möchte ich noch erwähnen, daß der für Trichloressigsäure und $^1/_6$normale Katalysatoren erhaltene Faktor (37) fast identisch ist mit dem von Goldschmidt und Sunde für die $^1/_{10}$normalen Katalysatoren berechneten Verhältnis der Dissoziationsgrade $\frac{\alpha_{HCl}}{\alpha_T} = \frac{0{\cdot}4}{0{\cdot}0114} = 35$, Werte, die sich indessen auf Alkohol beziehen, »der dreimal besser leitete als der von 99%. In wasserreicherem Alkohol erhält man aber ganz andere Faktoren:

Tabelle XXII.

$w = 1{\cdot}333$.

Konzentration des	Trichloressigsäure			Hydrozimtsäure	
Katalysators . . .	0·1667;	0·3333;	0·6667.	0·1667;	0·3333
$\frac{k_{HCl}}{k_T}$ [1]	7·9	8·5	17	19	28

können, müßte man sie für $c = 0{\cdot}1$ und die mittlere Wasserkonzentration der Goldschmidt-Sunde'schen Versuche berechnen. Nun lassen sich aus den von Goldschmidt und Udby angeführten Versuchsreihen für Essigsäure mit Salzsäure als Katalysator folgende zusammengehörige Wertepaare ermitteln:

w_m	0·035	0·037	0·133	0·2305
c_m	1·809	1·767	1·201	0·877

Durch graphische Interpolation findet man daraus, daß sich der oben benützte Mittelwert für Essigsäure 1·075 auf $w_m = 0{\cdot}17$ beziehen muß. Extrapoliert man nun nach der Formel für die Konstanten der Hydrozimtsäure den Wert für $c = 0{\cdot}1$ und $w = 0{\cdot}17$ und vernachlässigt man andrerseits die jedenfalls nur geringfügige Verminderung, welche die Konstante der Hydrozimtsäure mit Trichloressigsäure als Katalysator bei der Zunahme des Wassergehaltes von 0·104 auf 0·17 erfährt, sowie die kleine Abweichung von der Proportionalität zwischen $c = 0{\cdot}0088$ bis 0·1, so erhält man den Faktor 64, in angenäherter Übereinstimmung mit dem von Goldschmidt und Sunde für Phenylessigsäure gefundenen Werte, zumal die Formel extrapoliert ist und sich mein Faktor ohne die erwähnten Vernachlässigungen noch etwas erhöhen würde.

[1] Vgl. Anmerkung 2 auf p. 841.

F. Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß Wasserzusatz bis zu zirka 4 Molen pro Liter keine verzögernde Wirkung auf die ohne Katalysator erfolgende Veresterung der Trichloressigsäure ausübt und daß die nach der Gleichung für bimolekulare Reaktionen berechneten »Konstanten« in den einzelnen Versuchsreihen im allgemeinen keinen ansteigenden Gang zeigen und zwischen Anfangskonzentrationen der Trichloressigsäure von 0·14 bis 0·7 und des Wassers von 0·1 bis 2·0 Molen im Liter angenähert den gleichen Wert behalten, bei Wasserkonzentrationen von mehr als 2 Molen aber größer werden.

Es wird auch die Wirksamkeit der Trichloressigsäure als Katalysator für die Veresterung der Hydrozimtsäure sowohl in wasserarmem als auch in wasserreicherem Alkohol untersucht und gefunden, daß der verzögernde Einfluß des Wassers zwar im Vergleich zu den bei Benützung von Chlorwasserstoff als Katalysator beobachteten Erscheinungen auffallend klein, aber doch noch deutlich merkbar ist.

Es wird die Veresterungsgeschwindigkeit der Trichloressigsäure mit Salzsäure als Katalysator sowohl in wasserarmem als auch in wasserreicherem Alkohol gemessen und eine Formel aufgestellt, welche die Konstanten als Funktionen vom Wassergehalt des Alkohols und von der Salzsäurekonzentration darstellt. Dabei wird gefunden, daß Wasserzusatz einen viel schwächer verzögernden Einfluß ausübt als bei den übrigen bisher unter Anwendung des gleichen Katalysators untersuchten Säuren.

Es wird gezeigt, daß das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten mit Salzsäure und Trichloressigsäure als Katalysatoren ein ganz verschiedenes ist, je nachdem Hydrozimtsäure oder Trichloressigsäure selbst verestert wird und im ersteren Falle in Alkohol von 0·1 Mol Wasser pro Liter rund viermal größer ist als im zweiten.

Alle diese Tatsachen stehen mit der Annahme einer einfachen Wasserstoffionenkatalyse in Widerspruch und lassen auch — zumal mit Rücksicht darauf, daß der Wassereinfluß so weitgehend von der Natur der zu veresternden Säure abhängig

ist — erkennen, daß die Verhältnisse jedenfalls wesentlich komplizierter sind als nach der Goldschmidt'schen Hypothese zu erwarten wäre, wonach ein Alkohol-Wasserstoff-Komplexion das wirksame Zwischenprodukt wäre und die Reaktionsgeschwindigkeit der Konzentration des letzteren proportional sein müßte.

Es wird gezeigt, daß der Zusatz des Äthylesters der Trichloressigsäure keinen merklich verzögernden Einfluß auf die ohne Katalysator erfolgende Veresterung dieser Säure ausübt und der genannte Ester in sehr wasserarmem Alkohol nicht merklich verseift wird, wohl aber in wasserreicherem, und zwar sowohl unter dem Einfluß von Trichloressigsäure selbst als auch unter dem von Chlorwasserstoff — im letzteren Falle etwa 100mal rascher als im ersteren bei gleicher Katalysatorkonzentration — und bei weiter vorgeschrittenem Umsatz die Wiederverseifung neben der Veresterung bereits in Betracht kommt.

Über die Einwirkung von Jodmethyl auf α, α'-substituierte Pyridincarbonsäuren

von

Richard Turnau.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1908.)

Vor drei Jahren habe ich anläßlich einer Untersuchung »Über abnormale Salze von Betaïnen und Pyridincarbonsäuren«[1] mit ganz geringen Mengen von α, α'-Methylpicolinsäure einige Vorversuche über ihr Verhalten zu Jodmethyl angestellt, da es nicht ohne Interesse war, zu konstatieren, wie sich α, α'-substituierte Pyridincarbonsäuren bei der direkten Behandlung mit Jodalkyl ohne Lösungsmittel, respektive in alkoholischer Lösung verhielten; hatte doch H. Meyer gezeigt,[2] daß α, α'-substituierte Pyridincarbonsäuren, im Gegensatze zu den nicht substituierten, in Sodalösung kein Alkyl an den Stickstoff addieren. Durch äußere Umstände verhindert, konnte ich mich bis jetzt der Wiederholung der Versuche nicht widmen nun möchte ich einige Ergebnisse der einschlägigen Experimente schon jetzt mitteilen, obgleich die Versuchsreihe noch lange nicht abgeschlossen ist, und zwar deshalb schon jetzt, weil meine folgenden Beobachtungen eine Ergänzung meiner seinerzeitigen Mitteilung bilden und ich, teilweise durch andere Arbeiten in Anspruch genommen, in nächster Zeit wohl kaum imstande sein werde, die Untersuchung zu vervollständigen.

Die zu vorliegender Arbeit erforderliche α, α'-Methylpicolinsäure wurde durch Oxydation von α, α'-Lutidin dargestellt,

---

[1] Monatshefte für Chemie, *26*, 537 (1905).

[2] Monatshefte für Chemie, *24*, 201 (1903).

welches nach der Vorschrift von Ahrens[1] bereitet worden war. Das Rohprodukt der Säure wurde wiederholt aus Benzol umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt konstant bei 95° lag. Dies ist der Schmelzpunkt der krystallwasserhaltigen Säure.[2]

0·1617 *g* Substanz verbrauchten 10·4 *cm*³ $^1/_{10}$-normaler Kalilauge zur Neutralisation.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7NO_2+H_2O$
M	155	155

Die Säure wurde dann eine Stunde lang im Trockenkasten getrocknet (ein zu langes Trocknen ist mit nicht unbedeutenden Substanzverlusten verbunden) und schließlich aus reinem Benzol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt stieg auf 129°, wo er konstant blieb.[3]

0·1875 *g* Substanz verbrauchten 13·5 *cm*³ $^1/_{10}$ normaler Kalilauge zur Neutralisation.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7NO_2$
M	138·5	137

Darstellung des Jodhydrids der α, α′-Methylpicolinsäure.

Die Darstellung erfolgt ganz analog, wie sie seinerzeit für Picolinsäure beschrieben worden ist. Das Rohprodukt wurde durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther gereinigt, eventuell noch aus Wasser umkrystallisiert.

Die Substanz bildet aus Alkohol gereinigt lange Nadeln, aus Wasser dicke Prismen, die sich gegen 230° zersetzen, nachdem sie oberhalb 200° sich zu bräunen begonnen hatten. Die Substanz verliert beim Trocknen bei 150° keine Spur an Gewicht und stellt sich, wie aus nachstehender Analyse hervor-

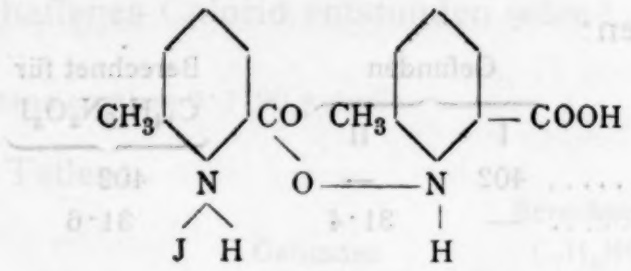
---

[1] Berl. Ber., *35*, 155 (1902).

[2] Ladenburg und Scholtze, Berl. Ber., *33*, 1230 (1900).

[3] Königs, Berl. Ber., *36*, 2909 (1903).

geht und worauf seinerzeit schon hingedeutet worden ist, als basisches Jodhydrid dar, von der Zusammensetzung



I. 0·2300 *g* Substanz verbrauchten 17·3 *cm*³ $^1/_{10}$normaler Kalilauge zur Neutralisation (dreibasische Säure) und

II. ergaben 0·1337 *g* AgJ.[1]

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{15}N_2O_4J$
	I	II	
M	399	—	402
J	—	31·4	31·6

Einwirkung von Jodmethyl auf α, α′-Methylpicolinsäure.

Es war seinerzeit schon beobachtet worden, daß bei Einwirkung von Jodmethyl auf krystallwasserhaltige Säure das »basische Jodhydrid« entstehe. Dies fand ich vollständig bestätigt. Sehr viel Sorgfalt wurde der Einwirkung von Jodmethyl auf krystallwasserfreie Säure zugewendet, da ein seinerzeit ausgeführter Vorversuch darauf hindeutete, daß in diesem Falle Jodalkyl am Stickstoff addiert würde. Ich habe die Versuchsanordnung variiert, bei verschiedenen, zwischen 45 und 100° gelegenen Temperaturen, bald mit, bald ohne Methylalkohol als Lösungsmittel gearbeitet; in allen Fällen erhielt ich das »basische« Jodhydrid der α, α′-Methylpicolinsäure, nie konnte ich ein Produkt fassen, das Alkyl am Stickstoff enthalten hätte.

Analyse des Reaktionsproduktes der krystallwasserfreien Säure mit Jodmethyl bei 100°:

[1] Nach der Titration wurde die Flüssigkeit mit überschüssigem Silbernitrat und dann mit Salpetersäure versetzt; diese löst alle organischen Silbersalze, bloß Jodsilber blieb zurück.

I. 0·0821 *g* Substanz verbrauchten 6·1 *cm*³ $^1/_{10}$ normaler Kalilauge zur Neutralisation.
II. 0·2786 *g* Substanz lieferten 0·1614 *g* JAg.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{15}N_2O_4J$
	I	II	
M	402	—	402
J.....	—	31·4	31·6

Beim Schütteln des basischen Jodhydrids mit Chlorsilber konnte man analog zu den Versuchen mit Picolinsäure zu keinem einheitlichen »basischen« Chlorhydrid gelangen, sondern es resultierte ein Gemenge von normalem Chlorhydrid und Säure. Durch Benzol konnten die beiden Bestandteile getrennt werden; freilich ist in diesem Falle die Trennung viel schwieriger als bei der Picolinsäure.

Das Chlorhydrid wird in Alkohol gelöst und durch Äther gefällt. Es resultieren so lange, schöne Nadeln, die bei 201° sich zersetzten. Die Angabe von Pinner und Lewin,[1] daß der Schmelzpunkt des α,α'-Methylpicolinsäurechlorhydrids bei 138° liege, beruht wohl auf einem Druckfehler.[2]

0·1498 *g* Hydrochlorid der α,α'-Methylpicolinsäure lieferten 0·1232 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_8NClO_2$
Cl	20·10	20·4

Chlorid der α,α'-Methylpicolinsäure.

Thionylchlorid wirkt auf die Säure sehr heftig und schnell ein. Nachdem alles in Lösung gegangen war, wurde im Metallbade bis zu einer Temperatur von 130° das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert und das Produkt durch Lösen in Thionylchlorid und Fällen durch Benzol gereinigt. Es resultieren

[1] Berl. Ber., *33*, 1272 (1900).
[2] Vergl. H. Meyer, Berl. Ber., *38*, 2488 ff. (1905).

feine, weiße Nadeln, die gegen 195° unter vollständiger Zersetzung schmolzen. Mit dem abdestillierten Thionylchlorid wurde eine neue Partie Säure chloriert, ohne daß ein irgend anders beschaffenes Chlorid entstanden wäre.[1]

0·2007 *g* Substanz ergaben 0·1790 *g* AgCl.

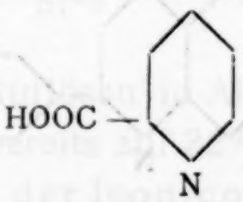
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C_7H_6NOCl
Cl	22·2	22·8

Ein Mischschmelzpunkt des Chlorids mit dem Chlorhydrid der α, α'-Methylpicolinsäure zeigte tiefe Depression; bei längerem Lagern an der Luft wandelt sich das Chlorid in das Chlorhydrid um.

Verhalten von Chinaldin- und Dipicolinsäure zu Jodmethyl.

Chinaldinsäure  reagiert mit Jodmethyl bei 100° überhaupt nicht, weder ohne Lösungsmittel noch in methylalkoholischer Lösung. Durch wiederholtes Auskochen mit Benzol läßt sich ein Teil der Chinaldinsäure wiedergewinnen. Daß bei längerem Erhitzen der Chinaldinsäure ein nicht unbeträchtlicher Teil zerstört wird, haben vor einer langen Reihe von Jahren Weidel und Strache[2] gezeigt.

Dipicolinsäure  reagiert ohne Lösungsmittel mit Jodmethyl, selbst bei 100° nicht, in methylalkoholischer Lösung resultiert nahezu quantitativ ein aus Wasser in schönen Krystallen sich abscheidender Körper, der bei 121° schmolz, dem Schmelzpunkt des Dimethylesters der

---

[1] Vergl. Besthorn und Ibele, Berl. Ber., *39*, 2329 (1906).

[2] Monatshefte für Chemie, *7*, 299 (1886).

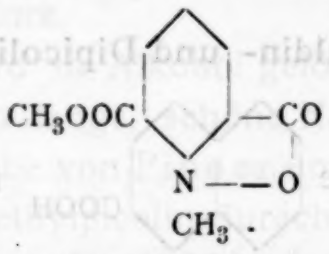
Säure. Der Schmelzpunkt eines Gemisches mit einem auf anderem Wege dargestellten Präparate[1] zeigte keine Depression und das Produkt ließ sich unschwer in das bei 301° schmelzende Diamid überführen. Die Methoxylbestimmung ergab für den Diester stimmende Werte.

0·3251 *g* Substanz lieferten 0·7762 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

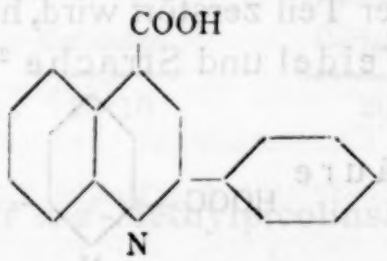
	Gefunden	Berechnet für $C_9H_9NO_4$
CH_3O	31·5	31·8

Die nach Zeisel ausgeführte Methoxylbestimmung allein wäre für den Ester nicht beweisend, denn analog zu den Versuchen von Goldschmiedt und Hönigschmid[2] müßte ein Betaïn von der hypothetischen Zusammensetzung



schon bei der Temperatur der siedenden Jodwasserstoffsäure den größten Teil des Methylimids abspalten, aber der leichte Übergang in das Diamid ist wohl beweisend.

Claus und Büttner[3] beschreiben eingehend das Jodmethylat der α-Phenylcinchoninsäure



Ich habe unter verschiedenen Bedingungen Jodalkyl auf die in Frage stehende Säure[4] einwirken lassen; niemals konnte

[1] Herr Prof. H. Meyer hat mir in liebenswürdigster Weise eine Probe des Esters überlassen.

[2] Monatshefte für Chemie, *24*, 707 (1903).

[3] Annalen, *276*, 282.

[4] Herr Prof. H. Meyer hatte die Güte, mir eine Probe der Substanz zu überlassen.

ich einen am Stickstoff methylierten Körper fassen. Es wäre auch in diesem Falle, wo eine sterische Behinderung par excellence vorliegt, eine Betaïnbildung sehr merkwürdig und ohne Analogie; auch kann behauptet werden, daß die Addition unter den von den Autoren beschriebenen Bedingungen nicht erfolgt. Es ist ja möglich, daß die Bildung von Betaïnen von α, α'-substituierten Pyridincarbonsäuren an schwer einzuhaltende Bedingungen geknüpft ist und daß einem der Zufall diese glücklichen Bedingungen gelegentlich in die Hand spielt. Mit Sicherheit kann aber behauptet werden, daß sich α, α'-substituierte Säuren bei der Behandlung mit Jodalkyl anders verhalten als nicht substituierte.

Schließlich seien noch die bisher unbekannten Jodhydride der Nicotin- und Isonicotinsäure beschrieben. Das Nicotinsäurejodhydrid ist nahezu farblos, jedoch sehr unbeständig im Gegensatz zu seinen beiden Isomeren. Nach kurzem Stehen scheidet sich Jod ab. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol, Äther gehen große Mengen Jod weg. Zur Jodbestimmung wurde das Rohprodukt mit Äther sehr oft gewaschen, wiederholt auf Ton abgepreßt und die Jodbestimmung der im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ausgeführt.

0·2687 *g* Substanz lieferten 0·2556 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_6NO_2J$
J.....	51·3	50·6

Nach zweimaligem Auflösen in Alkohol und Fällen durch Äther war der Jodgehalt bereits auf 32% gesunken.

Um das Jodhydrid der Isonicotinsäure darzustellen, muß man in sehr verdünnter Lösung arbeiten, da man sonst unweigerlich ein Gemenge von Jodhydrid und unveränderter Säure erhält.

Man reinigt das Jodhydrid durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen durch Äther. Es stellt feine, gelbe Nadeln dar, die sich gegen 180° zu bräunen beginnen und oberhalb 200° total zersetzen.

Die Analyse ergab, daß hier ein normales Jodhydrid vorliegt.

I. 0·3287 *g* Substanz lieferten 0·3073 *g* AgJ.

II. 0·1570 *g* Substanz erfordern 6·2 *cm*³ $^1/_{10}$ normaler $AgNO_3$-Lösung.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_6NO_2J$
	I	II	
J.....	50·5	50·1	50·6

Während also Jodmethyl bei der Einwirkung auf α- und γ-Pyridinmonocarbonsäure basische Salze gab und bloß mit der β-Säure das normale, liefert bloß die α-Säure ein basisches Jodhydrid, während die β- und γ-Säure das normale Salz geben. Nach den bisherigen Erfahrungen kann man demnach in der Bildung basischer, respektive normaler Salze bei Pyridincarbonsäuren eine Regelmäßigkeit nicht erblicken.

Mitteilungen der Radium-Kommission der kaiserl. Akademie der Wissenschaften.

II.

Über die Wärmeentwicklung des Radiums

von

E. v. Schweidler und **V. F. Hess.**

Aus dem II. physikalischen Institut der k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juni 1908.)

Nachdem zuerst P. Curie und A. Laborde[1] die Wärmeentwicklung von stärkeren Radiumpräparaten qualitativ nachgewiesen hatten, wurden von verschiedenen Autoren auf Grund quantitativer Versuche Werte für die Wärmemenge angegeben, die 1 *g* metallischen Radiums erzeugen würde. Diese Werte, in Grammkalorien pro Stunde, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; es ist dabei vorausgesetzt, daß die rasch zerfallenden Umwandlungsprodukte des Radiums (Emanation bis Radium *C*) in der dem radioaktiven Gleichgewicht entsprechenden Menge mit vorhanden sind, ferner der Wert 225 für das Atomgewicht des Radiums zugrunde gelegt.

E. Rutherford und H. T. Barnes,[2] ebenso K. Angström[3] schlossen aus ihren Versuchen, daß die Wärmeentwicklung hauptsächlich der Absorption der in den emittierten α-Partikeln

---

[1] P. Curie und A. Laborde, C. R. *136*, 673, 1903.

[2] E. Rutherford und H. T. Barnes, Phil. Mag. (6) *7*, 202, 1904.

[3] K. Angström, Ark. f. Mat. Astr. och Fys. *1*, 523, 1904; *2*, 1, 1905; auch: Physik. Zeitschr. *6*, 685, 1905.

enthaltenen Energie entspricht, die durchdringenden β- und γ-Strahlen dagegen keinen merklichen Beitrag hierzu liefern; J. Precht[1] dagegen fand, daß die durch eine etwa 3 *mm* dicke Bleischichte absorbierten β- und γ-Strahlen etwa 10% des Gesamtbetrages der entwickelten Wärme liefern.

Autoren	Präparat	Methode	$Q\left(\frac{cal}{h}\right)$
			zirka
P. Curie und A. Laborde[2]..	1 *g* 17% Bromid	—	100
Runge und J. Precht[3]....	—	—	105
E. Rutherford und H. T. Barnes[4].	30 *mg* reines Bromid	Differential-Luftthermometer	110
J. Precht[5].....	34 » » »	Eiskalorimeter	113·3
K. Angström[6].	90 » » »	Elektr. Kompensationskalorimeter	117
J. Precht[7].....	25 » » »	Eiskalorimeter	134

Endlich haben Rutherford und Barnes[8] die Verteilung der Wärmeentwicklung auf die verschiedenen α-strahlenden Produkte untersucht und das Resultat erhalten:

Ra.....	25%
Emanation+Ra *A*...	44
Ra *C*.....	31

Wir haben nun eine neuerliche Bestimmung der Wärmeproduktion des Radiums vorgenommen, bei der die Größe der

---

1 J. Precht, Ann. *21*, 595, 1906.
2 P. Curie und A. Laborde, l. c.
3 Runge und J. Precht, Berl. Ber. *38*, 783, 1903,
4 E. Rutherford und H. T. Barnes, Nature, *68*, 622, 1903.
5 J. Precht, Verh. d. D. phys. Ges. *6*, 101, 1904.
6 K. Angström, l. c.
7 J. Precht, Ann. *21*, 595, 1906.
8 E. Rutherford und H. T. Barnes, Phil. Mag. (6) *9*, 621, 1905.

zur Verfügung stehenden Substanzmenge wesentlich günstigere Versuchsbedingungen darbot. Vorläufig beschränkten wir uns auf die Bestimmung des Gesamtbetrages, den 1 *g* Radium im Gleichgewicht mit den folgenden kurzlebigen Zerfallsprodukten liefert; eine Wiederholung der Versuche über die Verteilung auf die einzelnen Komponenten und über die Wärmewirkung der durchdringenden Strahlen bleibt der Zukunft vorbehalten.

Das Radiumpräparat.

Das Präparat, mit dem die Messungen ausgeführt wurden, ist identisch mit dem in der Beschreibung der Radiumdarstellung von L. Haitinger und K. Ulrich[1] als »Kopf« bezeichneten; es ist eine Menge von 1·0523 *g* Radium-Bariumchlorids, das — bei 130° C. getrocknet — als wasserfrei anzusehen ist. Die provisorische Atomgewichtsbestimmung hatte den Wert 225 ergeben. Unter der Annahme des Atomgewichtes 226·0 für reines Radium ergibt sich hieraus, daß das Präparat 99·3% Radiumchlorid und 75·65% = 0·7951 *g* metallisches Radium enthält. Mit Rücksicht auf die Ungenauigkeit der provisorischen Atomgewichtsbestimmung ist der Radiumgehalt auf etwa $^1/_2$% unsicher; doch wird die in Aussicht genommene definitive Atomgewichtsbestimmung diese Unsicherheit teilweise beheben.

Noch in einer zweiten Beziehung ist das Präparat mangelhaft definiert, nämlich in bezug auf seinen Gehalt an den langlebigen Zerfallsprodukten Ra*D* bis Ra*F*, da sich nicht genau konstatieren läßt, wann zuletzt das ursprünglich vorhandene Ra*D* abgeschieden wurde und durch welche Zeit während des komplizierten Darstellungsverfahrens die Emanation aufgespeichert wurde, also Ra*D* bildete, oder aber entweichen konnte. Im Maximum könnten etwa 11% der Gleichgewichtsmenge von Ra*D* gebildet sein, wenn man bei einer mittleren Lebensdauer dieser Substanz von 17 Jahren eine durch zwei Jahre fortdauernde ununterbrochene Nachbildung annimmt; der tatsächliche Gehalt ist jedenfalls bedeutend kleiner, da bei der

[1] L. Haitinger und K. Ulrich, Sitzungsber. der kaiserl. Akademie der Wissensch. in Wien, Bd. 117, Abt. IIa., p. 619, 1908.

Darstellung die Emanation oft durch Erwärmung, Abdampfen etc. ausgetrieben wurde, oder aus offenstehenden Lösungen entwich. Immerhin ist die Unsicherheit über den Betrag der Wärme, der auf das vorhandene Polonium als fünften α-Strahles entfällt, etwa $^1/_2{}^0/_0$ des Gesamtbetrages.

Es ist somit die Definition des Präparats eine derartige, daß bei absolut fehlerfreier Beobachtung seiner Wärmeentwicklung der Wert für 1 g metallisches Radium auf $1^0/_0$ unsicher berechnet würde.

Die Methode der Wärmebestimmung.

Die Methode war die bereits von Angström angewandte: Differentialkalorimeter mit Kompensation durch Stromwärme und thermoelektrischer Temperaturmessung. Das Prinzip ist folgendes: In zwei möglichst gleichbeschaffenen Kalorimetern I und II, die sich in einem Hohlraum konstanter Temperatur befinden, wird einerseits durch das Radium, andrerseits mittels einer Heizspirale bekannten Widerstandes durch einen meßbaren Strom Wärme entwickelt; der Strom wird derart reguliert, daß die Temperaturdifferenz der beiden Kalorimeter Null wird, beziehungsweise es wird dieser Wert der Stromstärke aus zwei beobachteten durch Interpolation berechnet.

Da die Voraussetzung absoluter Gleichheit der beiden Kalorimeter unzulässig ist, muß die eventuelle Ungleichheit durch Kommutation der Kalorimeter eliminiert werden. Bezeichnen β_1 und β_2 die Wärmemengen, welche die Kalorimeter I und II durch Leitung und Strahlung abgeben bei einem Temperaturüberschuß von 1° über die Temperatur der Umgebung, Q_R die Wärmeproduktion des Radiums, Q und Q' die beiden beobachteten Kompensationswärmen, so ist:

$$\frac{Q_R}{\beta_1} = \frac{Q}{\beta_2} \quad \text{und} \quad \frac{Q_R}{\beta_2} = \frac{Q'}{\beta_1},$$

somit

$$Q_R = \frac{1}{2}[Q+Q'],$$

in formaler Analogie mit dem Verfahren bei einer Doppelwägung.

Das Kalorimeter.

Das Differentialkalorimeter (vergl. Fig. 1 der Tafel) bestand aus zwei Kupferhohlzylindern von 2·5 *cm* äußeren Durchmesser und 6 *cm* Höhe (außen) bei einer Wandstärke von 0·5 *cm*. Die abnehmbaren, gut passenden, ebenfalls 0·5 *cm* dicken Deckel besaßen je zwei Bohrungen, durch welche übersponnene Kupferdrähte führten, einerseits als Zuleitung zur Heizspirale, andrerseits als blinde Leitung, die bloß den Wärmeverlust durch Leitung in beiden Kalorimetern gleich machen sollte. Die äußere Oberfläche der Kalorimeter war poliert und vergoldet, um die Wärmeausstrahlung möglichst zu verkleinern. Die beiden Zylinder wurden getragen von einer brillenförmigen Ebonitfassung, die — um eine vertikale Achse leicht drehbar — die Kommutation der Kalorimeter gestattete, während die Deckel und Zuleitungen fix blieben. Die ganze Vorrichtung stand in einem Zinkgefäß von 24 *cm* Durchmesser und 28 *cm* Höhe, das unter Zwischenlegung wärmeisolierender Stoffe in einem weiteren, abermals mit Watte umhüllten Gefäß stand.

Aus den später zu besprechenden Messungen ergab sich, daß der Wärmeverlust jedes Kalorimeters durch Strahlung und Leitung bei einem Temperaturüberschuß von 1° C. im Mittel 0·37 cal pro Minute betrug, bei einer Abweichung von 1·5% zwischen den Werten für die beiden Kalorimeter. Aus der ersteren Zahl und dem Wasserwert eines Zylinders folgt, daß bei konstanter Wärmeproduktion im Innern und konstanter Außentemperatur ein stationärer Zustand derart sich asymptotisch herstellt, daß die Abweichung von der definitiven Endtemperatur in je einer halben Stunde auf die Hälfte sinkt; es sind somit mehrere Stunden erforderlich, damit der Endzustand praktisch als erreicht betrachtet werden kann.

Die Temperaturerhöhung, die durch das Radium, beziehungsweise durch die kompensierende Joule'sche Wärme hervorgerufen wurde, betrug rund 5·5° C.

Aus der obigen Zahl für den Wärmeverlust durch Leitung und Strahlung und aus den Dimensionen der Kalorimeter läßt sich berechnen, daß im stationären Zustand die Temperaturdifferenz zwischen der inneren und äußeren Oberfläche des

Darstellung die Emanation oft durch Erwärmung, Abdampfen etc. ausgetrieben wurde, oder aus offenstehenden Lösungen entwich. Immerhin ist die Unsicherheit über den Betrag der Wärme, der auf das vorhandene Polonium als fünften α-Strahles entfällt, etwa $^1/_2\%$ des Gesamtbetrages.

Es ist somit die Definition des Präparats eine derartige, daß bei absolut fehlerfreier Beobachtung seiner Wärmeentwicklung, der Wert für 1 g metallisches Radium auf 1% unsicher berechnet würde.

Die Methode der Wärmebestimmung.

Die Methode war die bereits von Angström angewandte: Differentialkalorimeter mit Kompensation durch Stromwärme und thermoelektrischer Temperaturmessung. Das Prinzip ist folgendes: In zwei möglichst gleichbeschaffenen Kalorimetern I und II, die sich in einem Hohlraum konstanter Temperatur befinden, wird einerseits durch das Radium, andrerseits mittels einer Heizspirale bekannten Widerstandes durch einen meßbaren Strom Wärme entwickelt; der Strom wird derart reguliert, daß die Temperaturdifferenz der beiden Kalorimeter Null wird, beziehungsweise es wird dieser Wert der Stromstärke aus zwei beobachteten durch Interpolation berechnet.

Da die Voraussetzung absoluter Gleichheit der beiden Kalorimeter unzulässig ist, muß die eventuelle Ungleichheit durch Kommutation der Kalorimeter eliminiert werden. Bezeichnen β_1 und β_2 die Wärmemengen, welche die Kalorimeter I und II durch Leitung und Strahlung abgeben bei einem Temperaturüberschuß von 1° über die Temperatur der Umgebung, Q_R die Wärmeproduktion des Radiums, Q und Q' die beiden beobachteten Kompensationswärmen, so ist:

$$\frac{Q_R}{\beta_1} = \frac{Q}{\beta_2} \text{ und } \frac{Q_R}{\beta_2} = \frac{Q'}{\beta_1},$$

somit

$$Q_R = \frac{1}{2}[Q+Q'];$$

in formaler Analogie mit dem Verfahren bei einer Doppelwägung.

Das Kalorimeter.

Das Differentialkalorimeter (vergl. Fig. 1 der Tafel) bestand aus zwei Kupferhohlzylindern von 2·5 *cm* äußeren Durchmesser und 6 *cm* Höhe (außen) bei einer Wandstärke von 0·5 *cm*. Die abnehmbaren, gut passenden, ebenfalls 0·5 *cm* dicken Deckel besaßen je zwei Bohrungen, durch welche übersponnene Kupferdrähte führten, einerseits als Zuleitung zur Heizspirale, andrerseits als blinde Leitung, die bloß den Wärmeverlust durch Leitung in beiden Kalorimetern gleich machen sollte. Die äußere Oberfläche der Kalorimeter war poliert und vergoldet, um die Wärmeausstrahlung möglichst zu verkleinern. Die beiden Zylinder wurden getragen von einer brillenförmigen Ebonitfassung, die — um eine vertikale Achse leicht drehbar — die Kommutation der Kalorimeter gestattete, während die Deckel und Zuleitungen fix blieben. Die ganze Vorrichtung stand in einem Zinkgefäß von 24 *cm* Durchmesser und 28 *cm* Höhe, das unter Zwischenlegung wärmeisolierender Stoffe in einem weiteren, abermals mit Watte umhüllten Gefäß stand.

Aus den später zu besprechenden Messungen ergab sich, daß der Wärmeverlust jedes Kalorimeters durch Strahlung und Leitung bei einem Temperaturüberschuß von 1° C. im Mittel 0·37 cal pro Minute betrug, bei einer Abweichung von 1·5% zwischen den Werten für die beiden Kalorimeter. Aus der ersteren Zahl und dem Wasserwert eines Zylinders folgt, daß bei konstanter Wärmeproduktion im Innern und konstanter Außentemperatur ein stationärer Zustand derart sich asymptotisch herstellt, daß die Abweichung von der definitiven Endtemperatur in je einer halben Stunde auf die Hälfte sinkt; es sind somit mehrere Stunden erforderlich, damit der Endzustand praktisch als erreicht betrachtet werden kann.

Die Temperaturerhöhung, die durch das Radium, beziehungsweise durch die kompensierende Joule'sche Wärme hervorgerufen wurde, betrug rund 5·5° C.

Aus der obigen Zahl für den Wärmeverlust durch Leitung und Strahlung und aus den Dimensionen der Kalorimeter läßt sich berechnen, daß im stationären Zustand die Temperaturdifferenz zwischen der inneren und äußeren Oberfläche des

Kupferhohlzylinders 0·0003° C. betrug; es ist somit die ganze Masse eines Kalorimeters praktisch als isotherm zu betrachten.

Die Temperaturmessung.

Die Temperaturmessung erfolgte mittels eines Thermoelements, gebildet durch einen Nickeldraht, der die beiden Kalorimeter verband, während von jedem noch eine Kupferdrahtleitung zum Galvanometer führte. Die thermoelektrische Kraft beträgt 23.10^{-6} Volt für 1° C. Das zur Messung des Thermostromes verwendete Instrument war ein Drehspulenspiegelgalvanometer mit einem Reduktionsfaktor von $1 \cdot 2.10^{-8}$ Ampère pro Skalenteil bei einem Spulenwiderstand von 1·4 Ohm und Gesamtwiderstand des Galvanometerkreises von 1·6 Ohm. Somit entsprach ein Ausschlag von 1 pars einer Spannung von rund 2.10^{-8} Volt, oder eine Temperaturdifferenz der Kalorimeter von 1° C. rief einen Ausschlag von 1150 partes hervor.

Die Kompensationsstromleitung.

Die Heizspirale bestand aus übersponnenem Manganindraht, der auf ein Glasröhrchen von den ungefähren Dimensionen des Radiumgefäßes aufgewickelt und mit den Kupferdrahtzuleitungen direkt verlötet war. Der Widerstand betrug $17 \cdot 888 \pm 0 \cdot 002$ Ohm; der Temperatureinfluß ist bei dem geringen Temperaturkoeffizienten des Manganins ($0 \cdot 03^0/_{00}$ pro 1° C.) zu vernachlässigen.

Die Joule'sche Wärme wurde nach der Formel $\frac{E^2}{w}$ bestimmt, indem ein im Nebenschluß geschaltetes Präzisionsmillivoltmeter die Größe der Klemmspannung angab; der Widerstand der Zuleitung von der Heizspirale bis zum Voltmeter im Betrag von 0·036 Ohm wurde in Rechnung gezogen. Als Stromquelle dienten mehrere parallel geschaltete Akkumulatoren, die Regulierung erfolgte durch Stöpselrheostate.

Da die Voltmeter des Westontypus bekanntlich merkliche elastische Nachwirkung zeigen und das Instrument wochenlang ununterbrochen stromdurchflossen blieb, war eine Korrektion

des Voltmeters erforderlich. Dieselbe wurde ausgeführt mittels einer Kompensationsmethode unter Verwendung eines geprüften Normalclarkelements und ergab für die anzubringende Korrektion den Betrag —0·0100 Volt; es ist ein günstiger Zufall, daß die Klemmspannungen bei den Versuchen zwischen 1·39 und 1·43 Volt lagen, also die Korrektion mittels des Clarkelements (1·43 Volt) eben für den abgelesenen Ausschlag bestimmt wurde.

Im Interesse der genaueren Ablesung wurde der Voltmeterausschlag in der Regel auf eine ganze Anzahl von Skalenteilen ($^1/_{100}$ Volt) gebracht; es ist dann E^2 auf $0{\cdot}8\,^0/_{00}$ und $\frac{E^2}{w}$ auf rund $1\,^0/_{00}$ genau zu ermitteln.

Die Beobachtungsresultate.

Die Aufstellung des gesamten Instrumentariums erfolgte in einem Zimmer, dessen Fensterläden dauernd geschlossen blieben und das durch einen regulierbaren Gasofen kontinuierlich geheizt wurde. Die Zimmertemperatur war infolgedessen leidlich konstant, doch waren langsame Änderungen entsprechend den Schwankungen der Außentemperatur und rasch eintretende kleine Änderungen, bedingt durch die Anwesenheit des Beobachters und durch die Glühlampen der Skalenbeleuchtung nicht zu vermeiden. Es wurde daher auch das Galvanometer in eine wärmeisolierende Umhüllung (Holzkiste mit Watte belegt) eingebaut und die Kalorimeteranordnung möglichst nahe an das Galvanometer gerückt, so daß nur wenige Dezimeter der Leitung frei lagen. Passend angeordnete Schirme hielten von diesem Teile die direkte Strahlung der Wärmequellen (Ofen, Lampen) und kälteren Mauerpartien ab. Die trotz dieser Vorrichtungen restierenden Temperaturdifferenzen der beiden Kalorimeter infolge ungleichmäßiger Temperaturverteilung der Umgebung und die durch unkontrollierbare Thermokräfte in der Galvanometerleitung entstandenen Ausschläge mußten durch Mittelwertbildung eliminiert werden. Vom erreichten Genauigkeitsgrad geben die später angeführten Resultate ein Bild.

Als das Radiumpräparat, das in einem Glasröhrchen mit eingeriebenem Stöpsel aufbewahrt war, in das Kalorimeter I gebracht worden war und die kompensierende Stromwärme durch Probieren ermittelt wurde, ergab sich zunächst das überraschende Resultat, daß die Wärmeproduktion des Radiums nur etwa 40% des erwarteten Wertes betrug; doch war von Tag zu Tag ein merkliches Anwachsen zu konstatieren, wie sich aus der graphischen Darstellung (Fig. 2 der Tafel) ersehen läßt. Offenbar war durch einen Zufall kurz vor Beginn der Versuche ein großer Teil der angesammelten Emanation aus dem Gefäß entwichen, obwohl es nicht geöffnet worden war. In der Tat ließen sich zwei Umstände finden, die in diesem Sinne gewirkt haben konnten. Erstens war das Radiumgefäß bis zum Beginn der Versuche (8. Jänner) in einem längere Zeit — während der Weihnachtsferien — ungeheizten und daher ziemlich kalten Raume aufbewahrt worden, so daß nach dem Transport in das warme Beobachtungszimmer bei nicht luftdicht schließendem Stöpsel ein Austritt der im Röhrchen enthaltenen Gase erfolgen konnte. Zweitens war gerade zu dieser Zeit ein ungewöhnlich rapider Barometersturz eingetreten (um 25 *mm* vom 6. bis 8. Jänner), was natürlich im gleichen Sinne wirksam ist. Es wurde daher der Stöpsel durch eine dünne Paraffinschicht von außen gedichtet und das Glasgefäß noch in eine eben in das Kalorimeter passende Messingbüchse geschoben, deren Deckel gleichfalls mit Paraffin gedichtet wurde. Die Werte der Wärmeentwicklung zeigten sich weiterhin nicht mehr merklich durch den Barometergang beeinflußt.

Als Beispiel für die Art der Berechnung und die erzielte Genauigkeit seien von den definitiven Versuchen die der ersten Serie ausführlicher mitgeteilt.

Die erste Kolumne enthält die Zeit der Beobachtung, die zweite das Quadrat der am Voltmeter abgelesenen Spannung (ohne Voltmeterkorrektion), die dritte den zugehörigen Galvanometerausschlag mit dem Index R oder S, je nach dem Sinne des Ausschlages; die vierte die hieraus durch Interpolation berechnete Kompensationsspannung in der zweiten Potenz.

A. **Radium in Kalorimeter I, Heizspirale in Kalorimeter II.**

	E^2	a	
4. März, 12h	1·9881	11·7 *S*	$E_0^2 = 1{\cdot}9936$
6. » 15	2·0164	53·9 *R*	
9. » 11	1·9881	14·6 *S*	
12. » 12	1·9881	15·4 *S*	$E_0^2 = 1{\cdot}9943$
12. » 18	2·0178	55·4 *R*	
13. » 9	1·9881	13·7 *S*	$E_0^2 = 1{\cdot}9980$
13. » 14	2·0178	40·0 *R*	
14. » 15	1·9881	26·3 *S*	
Mittel			1·9953

B. **Radium in Kalorimeter II, Heizspirale in Kalorimeter I.**

	E^2	a	
16. März, 16h	1·9881	42·8 *S*	$E_0^2 = 1{\cdot}9673$
16. » 20	1·9614	12·1 *R*	
17. » 10	1·9600	11·0 *R*	$E_0^2 = 1{\cdot}9659$
17. » 19	1·9881	48·0 *S*	
18. » 9	1·9600	14·4 *R*	
18. » 14	1·9600	15·9 *R*	$E_0^2 = 1{\cdot}9669$
18. » 16	1·9881	48·7 *S*	
Mittel			1·9667

Daraus ergibt sich unter Elimination der Kalorimeterverschiedenheiten als Mittelwert der ersten Serie $E_0^2 = 1{\cdot}9810$ Volt² (unkorrigiert). Analog wurden eine zweite und dritte Serie von Messungen berechnet. Das Ergebnis ist:

Erste Serie (Gewicht 3):	$E_0^2 = 1{\cdot}9810$ (unkorr.)	1·9531 (korr.)
Zweite » (» 1):	1·9843 »	1·9564 »
Dritte » (» 2):	1·9908 »	1·9631 »
	Hauptmittel	**1·9570.**

Die größte Abweichung eines Einzelwertes vom Mittelwert beträgt $3^0/_{00}$.

Unter Einsetzung des Wertes für den Widerstand der Heizspirale und des Faktors 0·2390 für die Umrechnung von Wattsekunden in Grammkalorien ergibt sich hieraus der Absolutwert für die Wärmeentwicklung des verwendeten Radiumpräparats:

$$\begin{aligned} Q &= 0{\cdot}1092 \text{ Watt.} \\ &= 0{\cdot}02605 \text{ cal/sec.} \\ &= 1{\cdot}563 \text{ cal/min.} \\ &= 93{\cdot}78 \text{ cal/h.} \end{aligned}$$

Da die Unsicherheit des beobachteten Mittelwertes $3^0/_{00}$, die der Reduktion auf absolute Einheiten (Fehler der Voltmeterkorrektion und der Widerstandsbestimmung) $1^0/_{00}$ beträgt, kann dieses Resultat als auf $4^0/_{00}$ genau angesehen werden.

Da das Radiumpräparat 0·7951 *g* metallisches Radium enthält, berechnet sich hieraus die Wärmeentwicklung von 1 *g* metallischen Radiums zu

$$Q = \mathbf{118{\cdot}0 \text{ Grammkalorien in der Stunde.}}$$

Dieser Wert ist mit einer Unsicherheit von $1{\cdot}4^0/_0$ behaftet, wovon $1^0/_0$ auf die Definition des Präparats, $0{\cdot}4^0/_0$ auf die Beobachtungsfehler der Wärmebestimmung entfallen.

In bezug auf die zur Wärmeproduktion ausgenützte Strahlung ist zu bemerken, daß bei der gewählten Versuchsanordnung nur jene Strahlen nicht zur Wirkung kamen, die etwa 1 *mm* Glas und 5 *mm* Kupfer durchdringen, also jedenfalls ein kleiner Bruchteil der Gesamtstrahlung.

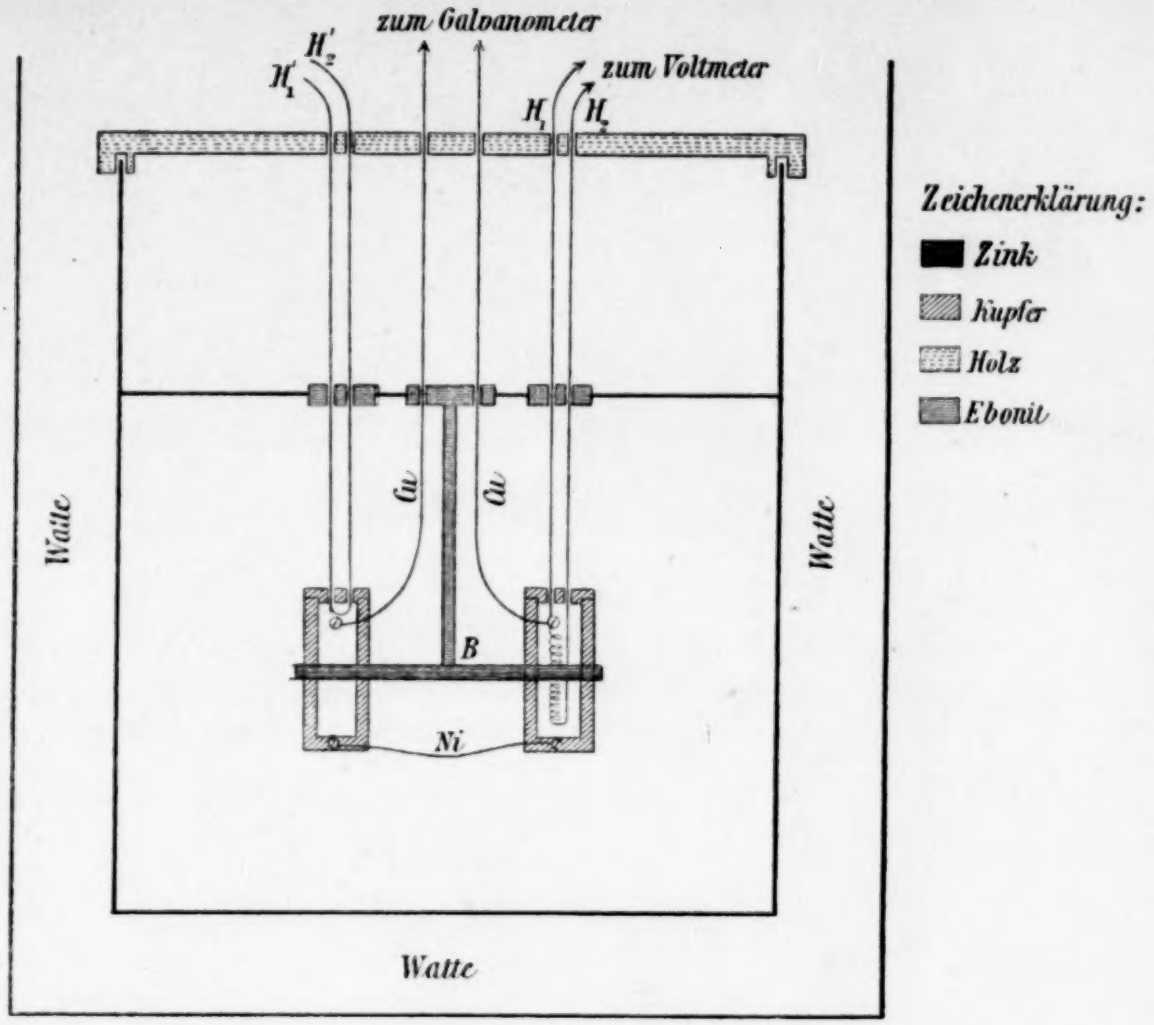


Fig. 1 *a*.

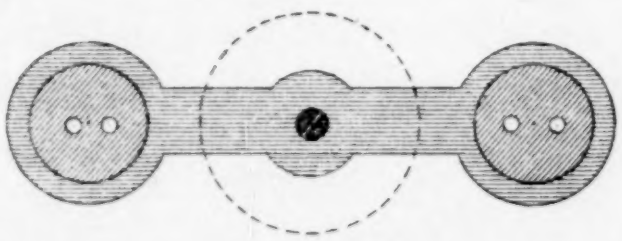


Fig. 1 *b*.

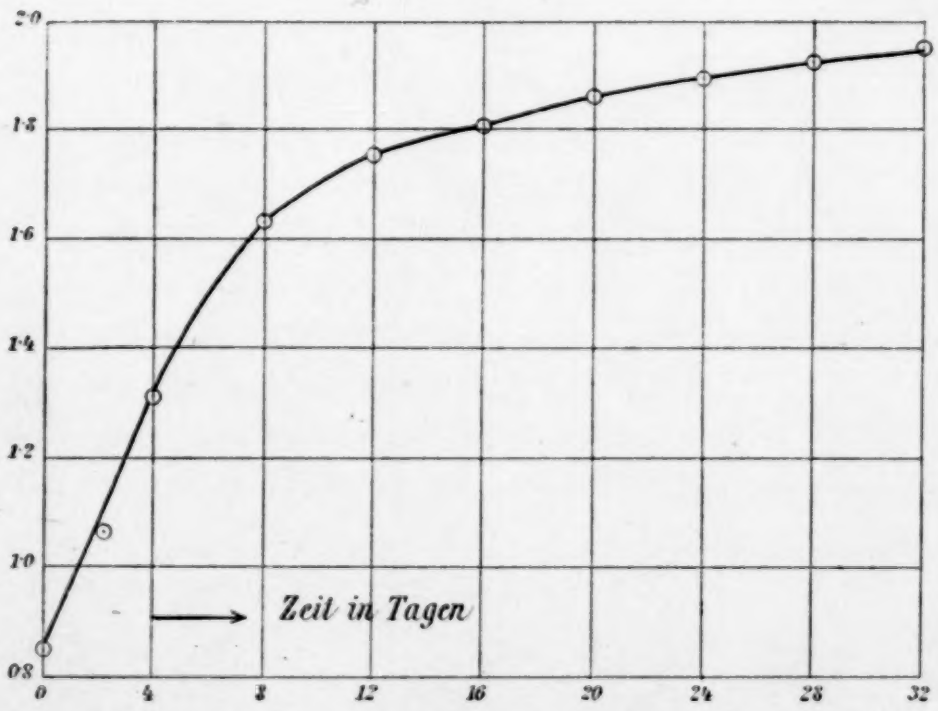


Fig. 2.

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

(III. Mitteilung)

von

R. Kremann.

Nach experimentellen Versuchen der Herren **E. Benesch, W. Decolle, P. Dolch, K. Kaas, F. Pilch** und **F. Scherenziss.**

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 10 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1908.)

In einer früheren Mitteilung hatte ich gemeinsam mit O. Rodinis[1] unter anderem gezeigt, daß die Fähigkeit von Naphthalin, mit den isomeren Dinitrobenzolen und Dinitrotoluolen Verbindungen zu bilden, außer von der Elektroaffinität der betreffenden Nitroverbindung, in erster Linie von der Stellung der beiden Nitrogruppen abhängt. Es hatte sich damals als Spezialfall einer bei mehreren analogen Fällen zu Recht bestehenden Regel ergeben, daß, während *m*- und *p*-Dinitrobenzol mit Naphthalin Verbindungen in äquimolekularem Verhältnis liefern, *o*-Dinitrobenzol diese Fähigkeit nicht besitzt und von den damals untersuchten vier Dinitrotoluolen nur diejenigen, bei denen die beiden Nitrogruppen weder zueinander noch beide zugleich zur CH_3-Gruppe in Orthostellung sich befinden, d. i. bei 1:2:4- und 1:3:5-Dinitrotoluol. Wir erklärten dieses unterschiedliche Verhalten durch sterische Valenzbehinderung, die bei diesen Orthostellungen auftritt.

Es war nun von einem gewissen Interesse, die Additionsfähigkeit der isomeren Dinitrobenzole und Dinitrotoluole gegen-

[1] Monatshefte für Chemie, *27*, 125 (1906).

über anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen, etwa Benzol und Phenanthren zu untersuchen und zu erfahren, ob die oben erwähnte Regel auch hier zu Recht besteht. Zumal wäre es von besonderem Interesse gewesen, für das System *m*-Dinitrobenzol-Naphthalin, bei welchem die äquimolekulare Verbindung dieser Stoffe im Schmelzfluß so weitgehend dissoziiert, daß der ihr zukommende Teil nahezu eine Horizontale darstellt — es ist dies ein von mir zum erstenmal beobachteter Fall[1] — ein Analogon zu finden. Bei dem System *m*-Dinitrobenzol-Phenanthren, bei dem ziemlich analoge Temperaturverhältnisse obwalten, wie beim System *m*-Dinitrobenzol-Naphthalin, wäre von vornherein ein analoges Verhalten nicht ausgeschlossen.

Ich habe deshalb im vorigjährigen und diesjährigen physikalisch-chemischen Praktikum einige Herren veranlaßt, die diesbezüglichen Schmelzdiagramme aufzunehmen, über welche Versuche im experimentellen Teile unter Angabe des betreffenden Beobachters berichtet wird.

Als allgemeines Ergebnis ist zu verzeichnen, daß aus dem Verlauf der Schmelzkurven keinerlei Andeutungen dafür zu finden sind, daß irgendeines der drei isomeren Dinitrobenzole mit Benzol sowohl, als irgendeines der drei zur Untersuchung verwendeten isomeren Dinitrotoluole (1, 2, 4, 1, 2, 6 und 1, 3, 4) als auch mit Phenanthren zu einer Verbindung zusammentreten. Von den drei isomeren Dinitrobenzolen gibt mit Phenanthren nicht nur das *o*-Dinitrobenzol, sondern auch das *m*-Dinitrobenzol keine Verbindung. Nur das *p*-Dinitrobenzol tritt mit Phenanthren, wie aus dem Verlauf des Schmelzdiagrammes und geeigneten Zeit-Abkühlungskurven zu ersehen ist, zu einer Verbindung zusammen, die sich aus 3 Molekülen Phenanthren und 1 Molekül *p*-Dinitrobenzol zusammensetzt. Ihr Existenzbereich ist nur klein, es liegt zwischen 69 und 79 Molekülprozenten Phenanthren. Wir kommen also zum Schlusse, daß von den nunmehr untersuchten aromatischen Kohlenwasserstoffen mit einem, zwei und drei Benzolkernen der zweikernige, das Naphthalin, am fähigsten ist zur Bildung von Verbindungen. Während Naphthalin mit Ausnahme oben

---

[1] Monatshefte für Chemie, *25*, 1283 (1905).

erwähnter Fälle sterischer Valenzbehinderung mit Dinitrobenzol und Dinitrotoluol Verbindungen liefert, geht Benzol wie Phenanthren diese Fähigkeit ab. Erst wenn wir die Elektroaffinität der erwähnten Dinitrokörper durch Einführung einer weiteren Nitrogruppe erhöhen, also Trinitrobenzol, beziehungsweise Trinitrotoluol verwenden, tritt die Additionsfähigkeit gegenüber Phenanthren wieder auf. In beiden Fällen ergibt sich aus dem Verlauf der Schmelzkurven der beiden Systeme Phenanthren-Trinitrobenzol und Phenanthren-Trinitrotoluol, daß Phenanthren sowohl mit Trinitrobenzol als auch mit Trinitrotoluol zu Verbindungen im äquimolekularen Verhältnis zusammentritt.

Experimenteller Teil.

Die Methode der Aufnahme der Schmelzdiagramme war die bekannte, von mir in der ersten Mitteilung ausführlich dargelegte.

1. Lösungsgleichgewichte zwischen Benzol und den drei isomeren Dinitrobenzolen.

Die Versuchsergebnisse geben beistehende Tabellen wieder.

Tabelle 1 (Beobachter: W. Decolle).

Lösungsgleichgewicht zwischen Benzol und *m*-Dinitrobenzol.

Zusatz von *m*-Dinitrobenzol zu Benzol.

Zusatz von *m*-Dinitrobenzol	Gewichtsprozente Benzol	Molekülprozente Benzol	Schmelzpunkt
a) Menge Benzol: 17·043 *g*			
0·000	100·0	100·0	5·0
2·330	88·0	94·5	2·2
3·044	84·8	92·7	1·1
4·514	79·1	89·1	0·5
5·936	74·2	86·0	4·2
6·663	71·9	84·6	12·0
7·545	69·1	82·8	17·2
8·647	66·3	80·9	20·0
9·689	63·7	79·0	22·5
11·224	60·3	76·5	25·4
13·858	55·1	72·5	30·5

Zusatz von *m*-Dinitrobenzol	Gewichtsprozente Benzol	Molekülprozente Benzol	Schmelzpunkt
b) Menge Benzol: 14·719 *g*			
12·590	53·9	71·5	33·0
15·198	49·2	67·4	37·5
18·118	44·8	63·5	42·0
20·003	42·4	61·2	45·0
22·724	39·3	58·1	47·5
25·609	36·5	55·3	51·0
29·266	33·5	52·0	53·5
31·597	31·8	50·1	55·0
34·264	30·1	48·1	57·0
c) Menge Benzol: 5·271 *g*			
15·197	25·8	43·2	59·0
19·446	21·3	36·8	64·5
23·454	18·3	32·8	68·0
27·728	16·0	29·1	74·5
32·478	13·9	26·2	75·0
36·108	12·7	24·3	76·0
39·285	11·8	22·2	77·0
44·815	10·5	20·5	79·0

Tabelle 2 (Beobachter: E. Benesch).

Lösungsgleichgewicht zwischen Benzol und *o*-Dinitrobenzol.

Zusatz von *o*-Dinitrobenzol zu Benzol.

Zusatz von Dinitrobenzol	Gewichtsprozente Benzol	Molekülprozente Benzol	Schmelzpunkt
a) Menge Benzol: 4·733 *g*			
0·000	100·0	100·0	5·0
0·454	91·8	96·1	31·0
0·811	85·5	93·1	39·0
1·174	80·1	89·7	47·0
1·508	75·8	86·8	53·0

Zusatz von Dinitrobenzol	Gewichtsprozente Benzol	Molekülprozente Benzol	Schmelzpunkt
1·951	70·8	83·9	58·0
2·711	63·6	78·9	65·0
3·295	59·0	75·6	69·0
4·373	51·9	69·9	75·0
5·591	45·8	64·5	80·0
6·813	41·0	59·8	84·0
8·263	36·4	55·2	87·0
9·971	32·2	50·8	90·0
11·370	29·4	47·3	93·0
13·347	26·2	43·5	95·5
b) Menge Benzol: 6·644 *g*			
0·142	97·9	98·7	4·3
0·275	94·1	97·2	23·0

Tabelle 3 (Beobachter: F. Pilch).

Lösungsgleichgewicht zwischen *p*-Dinitrobenzol und Benzol

Zusatz von *p*-Dinitrobenzol zu Benzol.

Zusatz von Dinitrobenzol	Gewichtsprozente Benzol	Molekülprozente Benzol	Schmelzpunkt
a) Menge Benzol: 9·318 *g*			
0·000	100·0	100·0	5·2
0·111	98·8	99·4	4·8
0·349	96·4	98·3	28·0[1]
0·498	94·9	97·6	40·6
0·730	92·7	96·5	54·0
0·906	91·1	95·7	61·5[1]

[1] Lösungen angegebener Konzentration schieden Krystalle aus vom Schmelzpunkt 172° und erwiesen sich als reines *p*-Dinitrobenzol.

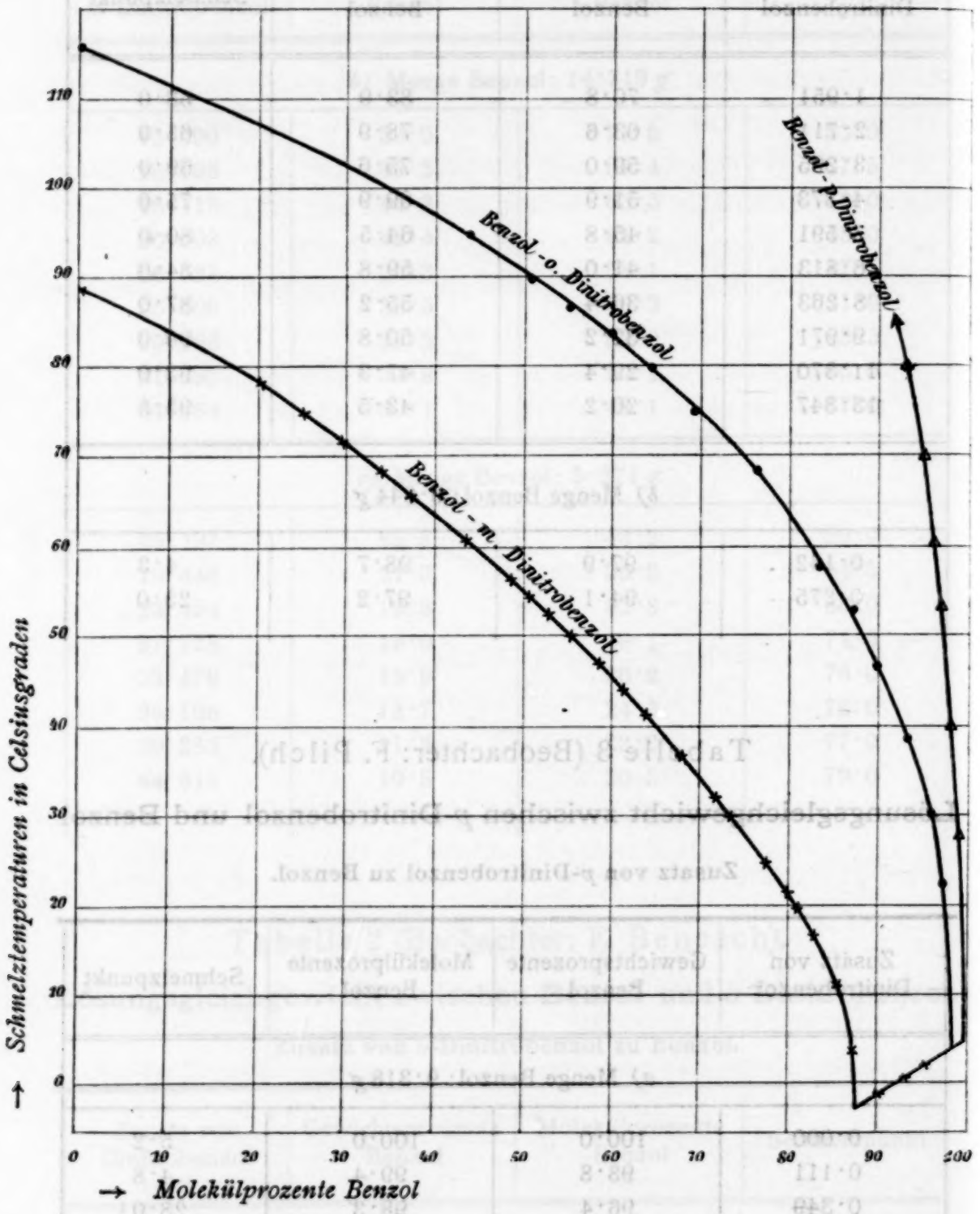


Fig. 1.

Lösungsgleichgewicht zwischen Benzol und den drei isomeren Dinitrobenzolen.

Zusatz von Dinitrobenzol	Gewichtsprozente Benzol	Molekülprozente Benzol	Schmelzpunkt
b) Menge Benzol: 10·168 *g*			
1·275	88·7	94·5	70·5
1·677	85·7	92·8	78·9[1]

[1] Bei 80·9° tritt Sieden des Benzols ein. Es ist also hier die sogenannte »Kochgrenze« erreicht. Bei Zusammenbringen von Benzol und *p*-Dinitrobenzol im Verhältnis von 92·0 : 8·0 Molekülprozenten tritt eben noch Lösung des *p*-Dinitrobenzols ein. Bei 92·0 Molekülprozenten Benzol beträgt der Schmelzpunkt also 80·9°. Dieser Punkt ist im Diagramm mit * bezeichnet.

Aus den die Versuchsergebnisse veranschaulichenden Diagrammen Fig. 1 ergibt sich, daß keines der drei Dinitrobenzole mit Benzol zu einer Verbindung zusammentritt. Die Löslichkeitslinien derselben in Benzol stellen stetige Kurven dar; die sich auch bei tieferen Temperaturen, etwa bei 10°, ausscheidenden Krystalle enthielten kein Benzol und erwiesen sich durch Bestimmung des Schmelzpunktes als reine Dinitrobenzole.

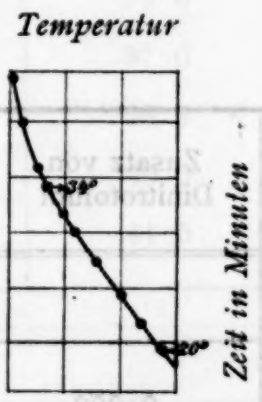


Fig. 2.

Bei einer Mischung von 70 Molekülprozenten Benzol und 30 Molekülprozenten *m*-Dinitrobenzol nahm ich eine Zeit-Abkühlungskurve auf. Ihr stetiger Verlauf zeigt, daß die geringen Unregelmäßigkeiten, die das Schmelzdiagramm *m*-Dinitrobenzol-Benzol etwa bei 80 Molekülprozenten Benzol aufweist, nicht durch das Auftreten einer Umwandlungserscheinung zurückzuführen ist, sondern seinen Grund in Beobachtungsfehlern hat.

Die Beobachtung des Thermometers während des Erstarrens einer Mischung obiger Zusammensetzung ergab:

Zeit in Minuten	Temperatur	Zeit in Minuten	Temperatur
0	44	1·5	34
0·5	40	2·0	33
1·0	36	2·5	31

Zeit in Minuten	Temperatur	Zeit in Minuten	Temperatur
3·0	30	6·0	22
4·0	27	7·0	20
5·0	24		

Die in Fig. 2 gegebene Zeit-Abkühlungskurve ergibt den Erstarrungspunkt, d. i. das Ausscheiden der ersten Krystalle bei 34°, was sich dem Verlauf der Schmelzkurve sehr gut einpaßt, bei tieferer Temperatur keine Andeutung für irgendeine Umwandlungserscheinung.

2. Lösungsgleichgewichte zwischen Benzol und den isomeren Dinitrotoluolen: 1, 2, 4; 1, 2, 6; 1, 3, 4.

Die folgenden Tabellen geben die Versuchsergebnisse wieder, welche die Schmelzkurven der Fig. 3 veranschaulichen.

Tabelle 4 (Beobachter: E. Benesch).

Lösungsgleichgewicht zwischen Benzol und 1, 2, 4-Dinitrotoluol:

Zusatz von Dinitrotoluol zu Benzol.

Zusatz von Dinitrotoluol	Gewichtsprozente Benzol	Molekülprozente Benzol	Schmelzpunkt
a) Menge Benzol: 15·688 *g*			
0·000	100·0	100·0	5·0
1·511	90·4	95·4	2·5
2·358	86·9	93·9	1·5
2·846	84·6	92·6	1·0
3·218	83·0	92·0	0·5
4·289	78·5	89·0	− 0·5
5·239	75·0	87·1	+ 3·5
6·099	72·0	85·6	+ 5·5
7·196	68·6	83·6	+ 11·0

Zusatz von Dinitrotoluol	Gewichtsprozente Benzol	Molekülprozente Benzol	Schmelzpunkt
8·485	64·9	81·1	+ 15·0
10·022	61·0	78·6	+ 18·0
11·346	58·0	76·4	+ 22·0
12·422	55·8	74·7	+ 24·0
13·773	53·3	72·8	+ 25·0
b) Menge Benzol: 17·291 *g*			
19·457	47·0	67·5	30·0
20·343	45·9	66·5	30·5
21·302	44·7	65·4	31·5
23·017	42·9	63·7	33·0
24·806	41·1	62·0	35·0
26·021	39·9	60·8	35·0
27·666	38·5	59·4	37·0
29·908	36·5	57·3	38·5
32·378	34·7	55·4	40·0
34·591	33·3	53·8	41·5
c) Menge Benzol: 2·460 *g*			
5·677	30·2	50·2	46·0
6·643	27·0	46·6	48·0
7·817	24·0	42·3	50·5
9·679	20·3	37·3	53·0
12·954	16·0	31·0	57·0
17·416	12·4	24·6	59·0
23·379	9·5	19·2	62·0
28·804	7·9	15·6	63·0

Tabelle 5 (Beobachter F. Scherenziss).

Lösungsgleichgewicht zwischen Benzol und 1, 2, 6-Dinitrotoluol.

a) **Zusatz von Benzol zu Dinitrotoluol.**

Menge Dinitrotoluol: 10·508 *g*.

Zusatz von Dinitrotoluol	Gewichtsprozente Benzol	Molekülprozente Benzol	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	65·0
0·151	1·4	2·8	63·2
1·265	10·7	21·2	53·3
1·726	14·1	27·8	49·4
2·155	17·0	32·5	46·5
2·657	20·5	37·5	43·5
3.681	26·1	45·0	38·0
4·297	29·2	49·0	36·4
5·596	34·7	55·3	33·0
6·828	39·4	60·3	30·0
9·071	46·3	66·8	25·0
10·408	49·8	69·8	22·6

b) **Zusatz von Dinitrotoluol zu Benzol.**

Menge Benzol: 8·511 *g*.

Zusatz von Dinitrotoluol	Gewichtsprozente Benzol	Molekülprozente Benzol	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	5·3
0·789	91.5	96·2	2·8
1·837	82·3	91·3	0·1
2·787	75·3	87·3	3·8
3·817	70·4	84·9	9·0
4·924	63·3	80·2	13·0
6·121	58·2	76·6	17·0
7·323	53·8	73·0	19·5
8·375	50·4	70·3	21·8

Tabelle 6 (Beobachter F. Pilch).

Lösungsgleichgewicht zwischen Dinitrotoluol (1, 3, 4) und Benzol.

a) **Zusatz von Dinitrotoluol zu Benzol.**

Zusatz von Dinitrotoluol	Gewichtsprozente Benzol	Molekülprozente Benzol	Schmelzpunkt
Menge Benzol: 9·862 *g*			
0·000	100·0	100·0	5·1
0·542	94·8	97·7	4·0
0·890	91·8	96·3	3·4
1·397	87·7	94·3	2·7
1·996	83·3	92·1	2·0
3·109	76·2	88·0	0·2
4·579	68·5	83·8	—2·0
5·573	63·3	80·1	—3·2
7·904	55·8	74·6	—2·0
8·654	54·6	73·7	—0·6
10·328	49·1	69·4	—6·6
Menge Benzol: 3·323 *g*			
2·520	57·0	75·5	—5·0[1]

[1] Durch Aufnahme einer Zeit-Abkühlungskurve wurde der eutektische Punkt bei —5·0 festgelegt, was im Diagramm Fig. 3 durch die eutektische Horizontale $e\,e_1$ angedeutet ist.

b) **Zusatz von Benzol zu Dinitrotoluol.**

Menge Dinitrotoluol: 9·499 *g*.

Zusatz von Benzol	Gewichtsprozente Benzol	Molekülprozente Benzol	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	59·0
1·308	12·1	24·3	46·0
1·663	14·9	29·5	42·5
2·383	19·6	36·3	38·2
3·261	25·7	44·6	32·5
3·993	29·6	49·5	28·6
4·813	33·6	54·2	25·0
5·639	37·2	58·1	20·5
7·739	44·9	65·5	11·8

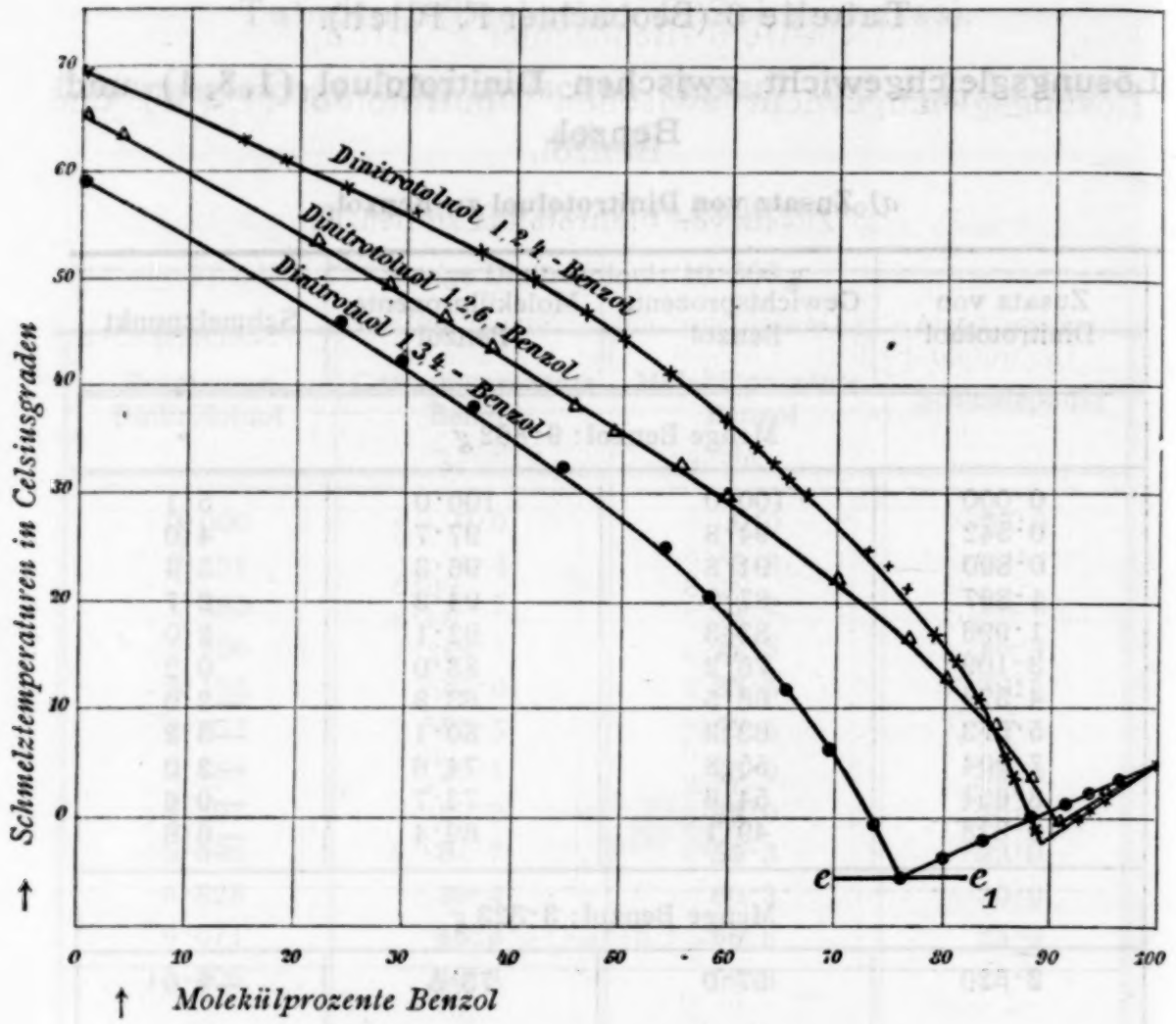


Fig. 3.

Lösungsgleichgewichte zwischen Dinitrotoluolen und Benzol.

Man sieht, daß auch hier keinerlei Andeutung sich für die Existenz von Verbindungen vorfindet. Die Löslichkeitskurven der Dinitrotoluole in Benzol verlaufen stetig. Die Lage der eutektischen Punkte ist ohneweiters aus den Diagrammen ersichtlich.

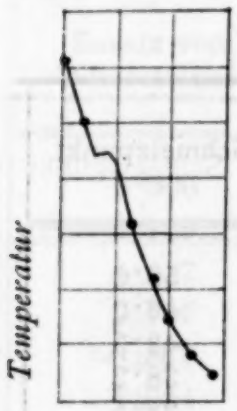


Fig. 4.

Bei der Kurve Benzol-1, 2, 4-Dinitrotoluol finden sich bei zirka 75 Molekülprozent Benzol einige Unregelmäßigkeiten. Daß dies jedoch nur auf Beobachtungsfehler zurückzuführen ist und jede Umwandlungserscheinung fehlt, beweist das aufgenommene Zeit-Abkühlungsdiagramm. Eine Mischung von 60 Molekülprozenten Benzol und 40 Molekülprozenten Dinitrotoluol gab bei der langsamen Abkühlung unter stetem

Rühren der Reihe nach folgende Temperaturen bei Ablesung des Thermometers während je einer Minute:

46, 40, 37, 31, 26, 22, 19, 17·5°.

Die graphische Darstellung der Zeit-Abkühlungskurve in Fig. 4 zeigt, daß nur ein kurzes Anhalten des Thermometers bei dem Auftreten der ersten Krystalle, d. i. bei 37°, zu beobachten war. Unterhalb dieser Temperatur ist bis 17·5° eine Umwandlungserscheinung nicht zu beobachten gewesen.

Bemerken möchte ich nur, daß die Löslichkeitskurven von 1,2,4-Dinitrotoluol und 1,2,6-Dinitrotoluol bei 9° sich schneiden. Wir haben es also unterhalb 9° mit einer Abweichung der Regel von Thomson und Carnalley[1] zu tun.

3. Lösungsgleichgewichte zwischen Phenanthren und den drei isomeren Dinitrobenzolen.

Die Versuchsergebnisse sind in den folgenden drei Tabellen wiedergegeben und in Fig. 5 graphisch dargestellt.

Tabelle 7 (Beobachter: W. Decolle).

Lösungsgleichgewicht zwischen *o*-Dinitrobenzol und Phenanthren.

***a)* Zusatz von Phenanthren zu Dinitrobenzol.**

Menge Dinitrobenzol: 5·829 *g*.

Zusatz von Phenanthren	Gewichtsprozente Phenanthren	Molekülprozente Phenanthren	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	116·0
1·273	17·9	17·1	107·1
1·862	24·2	23·1	104·0
3·052	34·4	33·1	98·0
4·606	44·2	42·7	91·5
6·759	53·7	51·2	83·5
8·187	58·4	56·9	79·0

[1] Journ. Chem. Soc., *53*, 782 (1888), und Monatshefte für Chemie, *28*, 7 (1907).

b) **Zusatz von Dinitrobenzol zu Phenanthren.**

Menge Phenanthren: 5·294 *g*.

Zusatz von Dinitrobenzol	Gewichtsprozente Phenanthren	Molekülprozente Phenanthren	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	103·0
0·591	89·9	89·3	96·5
1·191	81·6	80·7	90·2
2·520	67·8	66·5	79·0
3·805	58·2	56·7	79·5

Tabelle 8 (Beobachter: K. Kaas).

Lösungsgleichgewicht zwischen *m*-Dinitrobenzol und Phenanthren.

a) **Zusatz von *m*-Dinitrobenzol zu Phenanthren.**

Menge Phenanthren: 8·787 °.

Zusatz von Dinitrobenzol	Gewichtsprozente Phenanthren	Molekülprozente Phenanthren	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	103·5
0·420	95·4	95·2	100·0
0·939	90·2	89·7	96·0
1·791	82·9	82·1	89·0
2·545	77·4	76·3	84·5
3·622	70·6	69·3	77·0
4·774	64·5	63·2	70·0
5·957	59·4	57·9	64·5
7·199	54·7	53·2	58·0
8·194	51·5	50·0	51·0
9·050	49·0	47·5	48·5
10·440	45·4	44·0	53·0

b) **Zusatz von Phenanthren zu *m*-Dinitrobenzol.**

Menge *m*-Dinitrobenzol: 5·086 *g*.

Zusatz von Phenanthren	Gewichtsprozente Phenanthren	Molekülprozente Phenanthren	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	89·5
0·253	4·7	4·5	87·0
0·596	10·5	10·0	83·0
0·975	16·1	15·3	80·0
1·299	20·3	19·4	76·5
1·773	25·9	24·7	72·0
2·243	30·6	29·4	69·0
2·580	33·7	32·4	65·5
3·056	37·5	36·2	62·5
3·576	41·3	39·9	58·0
4·234	45·4	44·0	53·0
4·8419	48·8	47·3	48·5
5·425	51·6	50·2	—
5·777	53·2	51·8	53·0
6·154	54·8	53·3	55·5
6·445	55·9	54·5	57·0
6·716	56·9	55·5	60·0
7·089	58·3	56·8	62·0
7·695	60·2	58·8	65·0

Tabelle 9 (Beobachter: F. Pilch).

Lösungsgleichgewicht zwischen *p*-Dinitrobenzol und Phenanthren.

a) **Zusatz von *p*-Dinitrobenzol zu Phenanthren.**

Zusatz von Dinitrobenzol	Gewichtsprozente Phenanthren	Molekülprozente Phenanthren	Schmelzpunkt
α) Menge Phenanthren: 11·024 *g*			
0·000	100·0	100·0	103·0
0·649	94·4	94·1	98·5
1·277	89·7	89·1	94·0
1·914	85·2	84·4	89·5
3·026	78·5	77·5	81·0
4·138	72·7	71·5	80·3

Zusatz von Dinitrobenzol	Gewichtsprozente Phenanthren	Molekülprozente Phenanthren	Schmelzpunkt
β) Menge Phenanthren: 4·208 *g*			
1·731	70·9	69·6	81·0
2·498	62·8	61·4	104·0
2·986	58·5	57·1	113·0
3·402	55·3	53·9	119·0
3·789	52·6	51·2	124·0
4·284	49·6	48·1	129·5
γ) Menge Phenanthren: 5·747 *g*			
1·758	76·6	75·5	81·0
1·890	75·3	76·2	80·5
5·263	71·8	70·6	79·0
2·462	70·0	68·8	84·0

b) **Zusatz von Phenanthren zu Dinitrobenzol.**

Menge *p*-Dinitrobenzol: 11·184 *g*.

Zusatz von Phenanthren	Gewichtsprozente Phenanthren	Molekülprozente Phenanthren	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	172·0
0·513	4·4	4·1	170·3
1·042	8·5	8·0	168·0
1·749	13·5	12·8	165·0
2·829	20·1	19·2	160·0
3·901	25·9	24·8	155·5
5·221	31·8	30·6	150·0
6·348	36·2	34·9	145·5
7·373	39·7	38·4	141·5
8·438	43·0	41·6	137·6

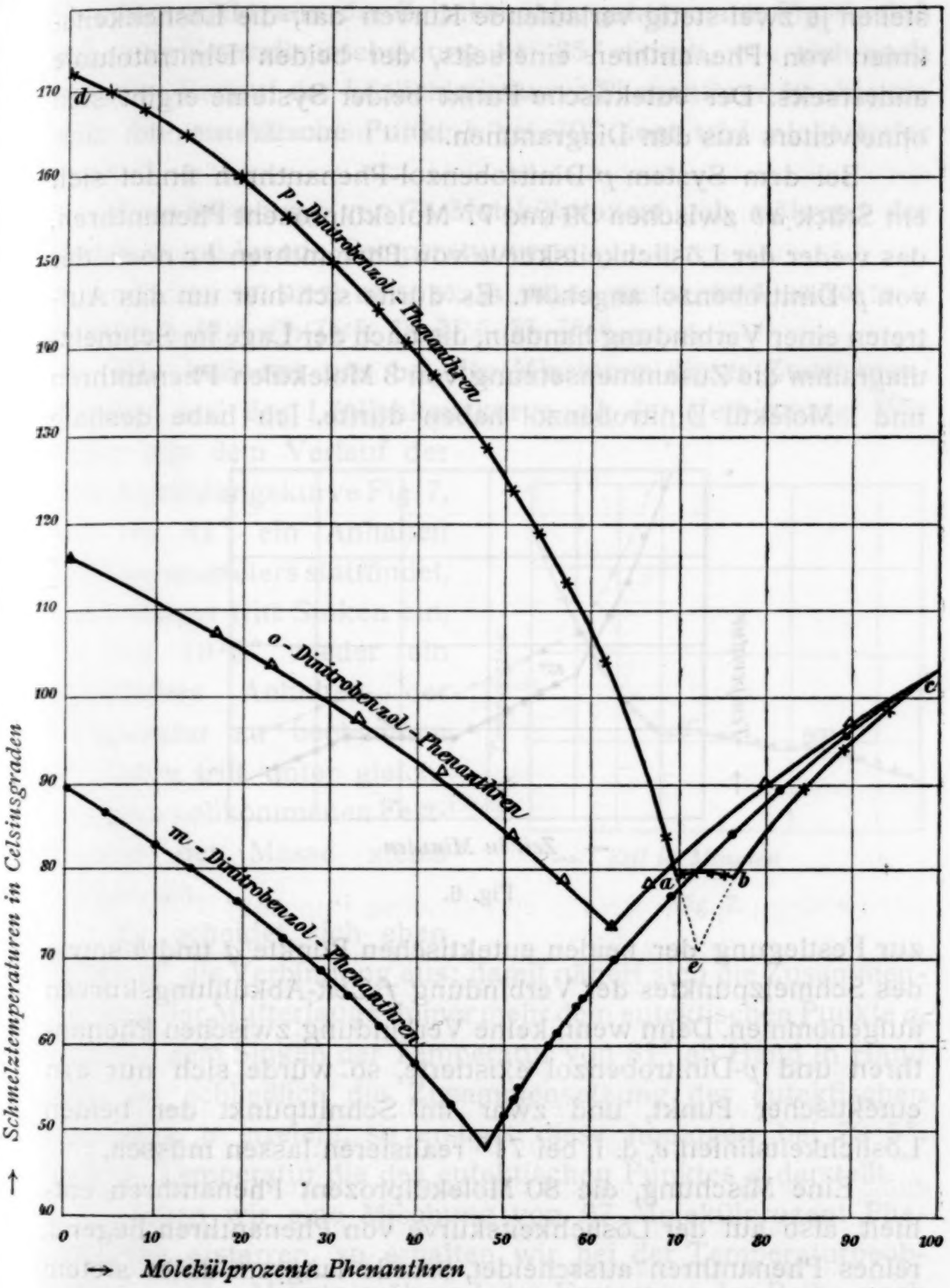


Fig. 5.

Lösungsgleichgewichte der drei isomeren Dinitrobenzole und Phenanthren.

Man sieht ohneweiters, daß weder *o*-Dinitrobenzol noch *m*-Dinitrobenzol mit Phenanthren zu einer Verbindung zusammentritt. Die beiden diesbezüglichen Schmelzdiagramme

stellen je zwei stetig verlaufende Kurven dar, die Löslichkeitslinien von Phenanthren einerseits, der beiden Dinitrotoluole andrerseits. Der eutektische Punkt beider Systeme ergibt sich ohneweiters aus den Diagrammen.

Bei dem System *p*-Dinitrobenzol-Phenanthren findet sich ein Stück *ab* zwischen 69 und 77 Molekülprozent Phenanthren, das weder der Löslichkeitskurve von Phenanthren *bc* noch der von *p*-Dinitrobenzol angehört. Es dürfte sich hier um das Auftreten einer Verbindung handeln, die nach der Lage im Schmelzdiagramm die Zusammensetzung von 3 Molekülen Phenanthren und 1 Molekül Dinitrobenzol haben dürfte. Ich habe deshalb

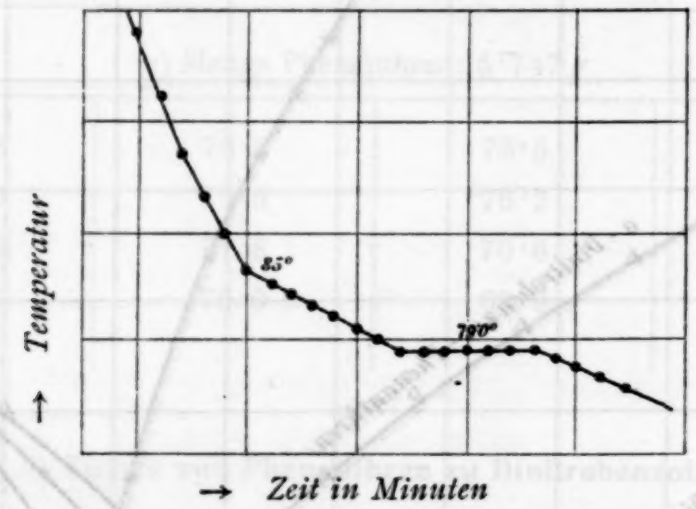


Fig. 6.

zur Festlegung der beiden eutektischen Punkte *a* und *b* sowie des Schmelzpunktes der Verbindung *f* Zeit-Abkühlungskurven aufgenommen. Denn wenn keine Verbindung zwischen Phenanthren und *p*-Dinitrobenzol existierte, so würde sich nur ein eutektischer Punkt, und zwar im Schnittpunkt der beiden Löslichkeitslinien *e*, d. i. bei 71° realisieren lassen müssen.

Eine Mischung, die 80 Molekülprozent Phenanthren enthielt, also auf der Löslichkeitskurve von Phenanthren liegend, reines Phenanthren ausscheidet, wurde langsam unter stetem Rühren erstarren gelassen und die Temperatur der Schmelze während jeder Minute abgelesen. Es wurden der Reihe nach folgende Temperaturwerte erhalten:

108, 102, 97, 93, 90, 86, 85, 84, 83, 82, 81, 80, 79, 79, 79, 79, 79, 79, 79, 78·5, 78, 77, 76. (Bei diesen letzten Bestimmungen war bereits alles fest.)

Man sieht aus der Zeit-Abkühlungskurve der Fig. 6, daß die erste Krystallausscheidung bei 85° eintritt, wie sich auch aus dem Verlauf der Löslichkeitskurve Phenanthren *bc* ableiten läßt, der eutektische Punkt *b* bei 79° liegt und nicht tiefer bei 71°.

Eine Mischung von 74 Molekülprozent gab während der Erstarrung folgende Temperaturwerte:

106, 101, 97, 92·5, 88·5, 86, 84, 82, 81, 81, 81, 80·5, 80, 80, 79·5, 79·5. 79·5, 79·5, 79, 78·5, 78, 77·5, 77, 76·5.

Wir befinden uns bei der Mischung dieser Zusammensetzung auf der Löslichkeitskurve *ab* der Verbindung. Wir sehen aus dem Verlauf der Zeit-Abkühlungskurve Fig. 7, daß bei 81° ein Anhalten des Thermometers stattfindet, nach einiger tritt Sinken ein, bis bei 79·5° wieder ein neuerliches Anhalten der Temperatur zu beobachten ist. Dann tritt unter gleichzeitigem vollkommenen Festwerden der Masse stetes Sinken ein.

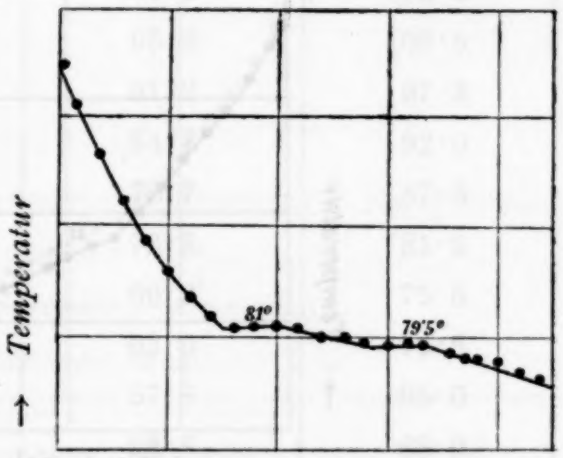


Fig. 7.

Es scheidet sich eben bei 81·0° die Verbindung aus; damit nähert sich die Zusammensetzung der Mutterlauge immer mehr dem eutektischen Punkte *a*, was mit dem Sinken der Temperatur von 81° ab Hand in Hand geht. Ist schließlich die Zusammensetzung der eutektischen Mischung *a* erreicht, so erstarrt diese homogen bei 79·5°, welche Temperatur die des eutektischen Punktes *a* darstellt.

Lassen wir eine Mischung von 67 Molekülprozent Phenanthren erstarren, so erhalten wir bei der Temperaturbeobachtung jeder Minute während des Erstarrens der Reihe nach

108, 105, 101·5, 99, 97·5, 95, 92, 90, 87·5, 87, 86, 85·0, 83·9, 82·8, 82, 81, 80, 79·5, 79·5, 79·5, 79, 78·5, 78, 77·5, 77, 76·5, 76.

Die Mischung obiger Zusammensetzung liegt bereits auf der Löslichkeitskurve *p*-Dinitrobenzol. Bei 87° beginnt, wie aus der Zeit-Abkühlungskurve Fig. 8 zu ersehen ist, die

Ausscheidung von reinem Dinitrobenzol. Nun ändert sich unter steter langsamer Temperaturabnahme infolge der Ausscheidung von Dinitrotoluol die Zusammensetzung der Mutterlauge insolange, als die Zusammensetzung derselben der eutektischen Mischung *a* der Fig. 5 entspricht; dann wird alles fest, was dem erneuten Anhalten der Zeit-Abkühlungskurve (Fig. 8) bei 79·5° entspricht.

Wir kommen also zum Resultat, daß Phenanthren mit *p*-Dinitrobenzol zu einer Verbindung, bestehend aus 3 Molekülen Phenanthren und 1 Molekül Dinitrobenzol vom Schmelzpunkt 81 bis 81·5° zusammentritt. Der eutektische Punkt

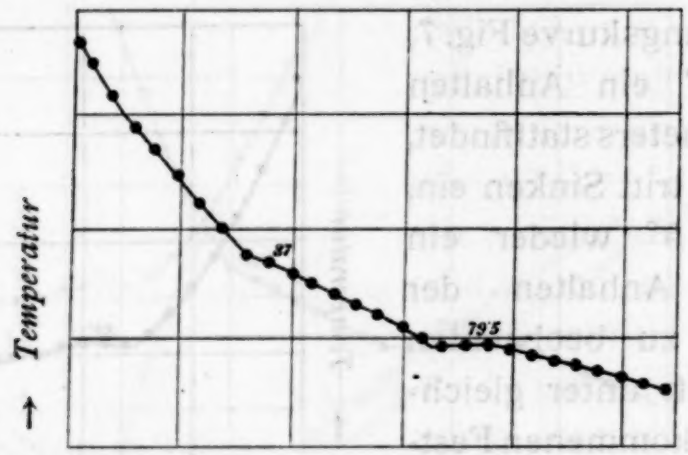


Fig. 8.

zwischen der Verbindung und *p*-Dinitrobenzol liegt bei einer Zusammensetzung von 70 Molekülprozenten Phenanthren und 30 Molekülprozenten *p*-Dinitrobenzol und bei 79·5° (Punkt *a* der Fig. 5). Der eutektische Punkt zwischen der Verbindung und Phenanthren liegt bei einer Zusammensetzung von 77 Molekülprozenten Phenanthren und 23 Molekülprozenten *p*-Dinitrobenzol und bei 79° (Punkt *b* der Fig. 5).

Die beiden anderen Dinitrobenzole geben, wie eingangs erwähnt, mit Phenanthren k e i n e Verbindungen.

4. Lösungsgleichgewichte zwischen Phenanthren und den isomeren Dinitrotoluolen 1, 2, 4; 1, 2, 6; 1, 3, 4.

Die Versuchsergebnisse geben die folgenden Tabellen wieder.

Tabelle 10 (Beobachter: K. Kaas und P. Dolch):

Lösungsgleichgewicht zwischen Dinitrotoluol (1, 2, 6) und Phenanthren.

a) **Zusatz von Dinitrotoluol zu Phenanthren.**

Menge Phenanthren: 8·252 *g*.

Zusatz von Dinitrotoluol	Gewichtsprozente Phenanthren	Molekülprozente Phenanthren	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	103·5
0·426	95·1	95·2	100·5
0·818	91·0	91·2	97·2
1·526	84·4	84·7	92·0
2·276	78·4	78·7	87·5
3·223	71·9	72·3	81·5
4·317	65·7	66·2	75·5
5·171	61·5	62·0	72·5
6·159	57·3	57·8	68·0
7·255	53·2	53·8	63·0
8·625	48·9	49·4	57·5
9·930	45·4	46·0	53·0
11·365	42·1	42·6	48·0

b) **Zusatz von Phenanthren zu Dinitrotoluol.**

Menge Dinitrotoluol: 7·540 *g*.

Zusatz von Phenanthren	Gewichtsprozente Phenanthren	Molekülprozente Phenanthren	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	65·0
0·156	2·0	2·1	64·0
0·669	8·2	8·3	60·5
1·324	14·9	15·2	57·0

c) **Zusatz von Phenanthren zu Dinitrotoluol.**

Menge Dinitrotoluol: 5·290 *g*.

Zusatz von Phenanthren	Gewichtsprozente Phenanthren	Molekülprozente Phenanthren	Schmelzpunkt
1·32	20·0	20·3	54·0
1·61	23·3	23·7	53·0
2·01	27·5	28·0	48·0
2·40	31·2	31·7	45·0
2·97	35·9	36·5	40·0
3·58	40·6	41·2	44·0
4·10	43·6	44·2	49·0
4·47	45·9	46·5	52·0

Tabelle 11 (Beobachter: K. Kaas).

Lösungsgleichgewicht zwischen Dinitrotoluol (1, 2, 4) und Phenanthren.

a) **Zusatz von Phenanthren zu Dinitrotoluol.**

Menge Dinitrotoluol: 8:900 *g*.

Zusatz von Phenanthren	Gewichtsprozente Phenanthren	Molekülprozente Phenanthren	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	69·0
0·291	3·2	3·2	68·0
0·714	7·4	7·6	65·5
1·091	10·9	11·1	64·0
1·489	14·3	14·6	61·5
1·927	17·8	18·1	60·0
2:301	20·6	20·9	58·0
2·818	24·0	24·4	56·0
3·169	26·3	26·7	54·5
3·460	27·9	18·4	53·0
3·855	30·2	30·7	51·0
4·512	33·7	34·2	49·0
5·040	36·2	36·2	46·7
5:565	38·5	39·0	44·0
6·306	41·5	42·0	41·0
7·284	45·0	45·6	30·0
8·341	48·4	48·9	44·5

b) **Zusatz von Dinitrotoluol zu Phenanthren.**

Menge Phenanthren: 8·095 *g*.

Zusatz von Phenanthren	Gewichtsprozente Phenanthren	Molekülprozente Phenanthren	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	103·5
0·680	92·2	92·4	98·0
1·152	87·5	87·8	95·0
1·602	84·6	84·9	91·7
2·204	78·6	79·0	87·0
2·936	73·4	73·8	81·5
3·436	70·2	70·7	78·0
4·159	61·1	66·6	73·5
4·902	62·3	62·8	68·0
5·559	59·3	59·8	63·0
6·159	56·8	57·3	59·5
7·359	52·4	52·9	53·0
8·541	48·6	49·2	46·0
9·424	46·2	46·8	42·0
10·332	43·9	44·3	37·5

Tabelle 12 (Beobachter: F. Scherenziss).

Lösungsgleichgewicht zwischen Dinitrotoluol (1, 3, 4) und Phenanthren.

a) **Zusatz von Dinitrotoluol zu Phenanthren.**

Menge Phenanthren: 8·245 *g*.

Zusatz von Dinitrotoluol	Gewichtsprozente Phenanthren	Molekülprozente Phenanthren	Schmelzpunkt
0.000	100·0	100·0	103·5
0·543	93·8	94·0	99·5
1·037	88·8	89·1	96·5
1·595	83·8	84·1	92·2
2·311	78·2	78·6	87·5
3·300	71·4	71·8	82·0
4·230	66·1	66·6	77·0
5·580	58·9	59·4	69·0
7·170	53·8	54·3	61·0
8·563	49·0	49·6	55·0

b) Zusatz von Phenanthren zu Dinitrotoluol.

Menge Dinitrotoluol: 8·262 *g*.

Zusatz von Phenanthren	Gewichtsprozente Phenanthren	Molekülprozente Phenanthren	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	59·0
1·159	12·3	12·5	51·5
1·384	14·4	14·7	49·0
1·654	16·7	17·0	47·0
2·206	21·1	21·5	44·0
3·074	27·2	27·6	40·0
3·827	31·6	32·1	36·0
4·219	32·3	32·8	34·0
5·854	41·4	41·9	42·8
7·035	44·7	45·3	50·9
8·328	50·5	51·1	57·6

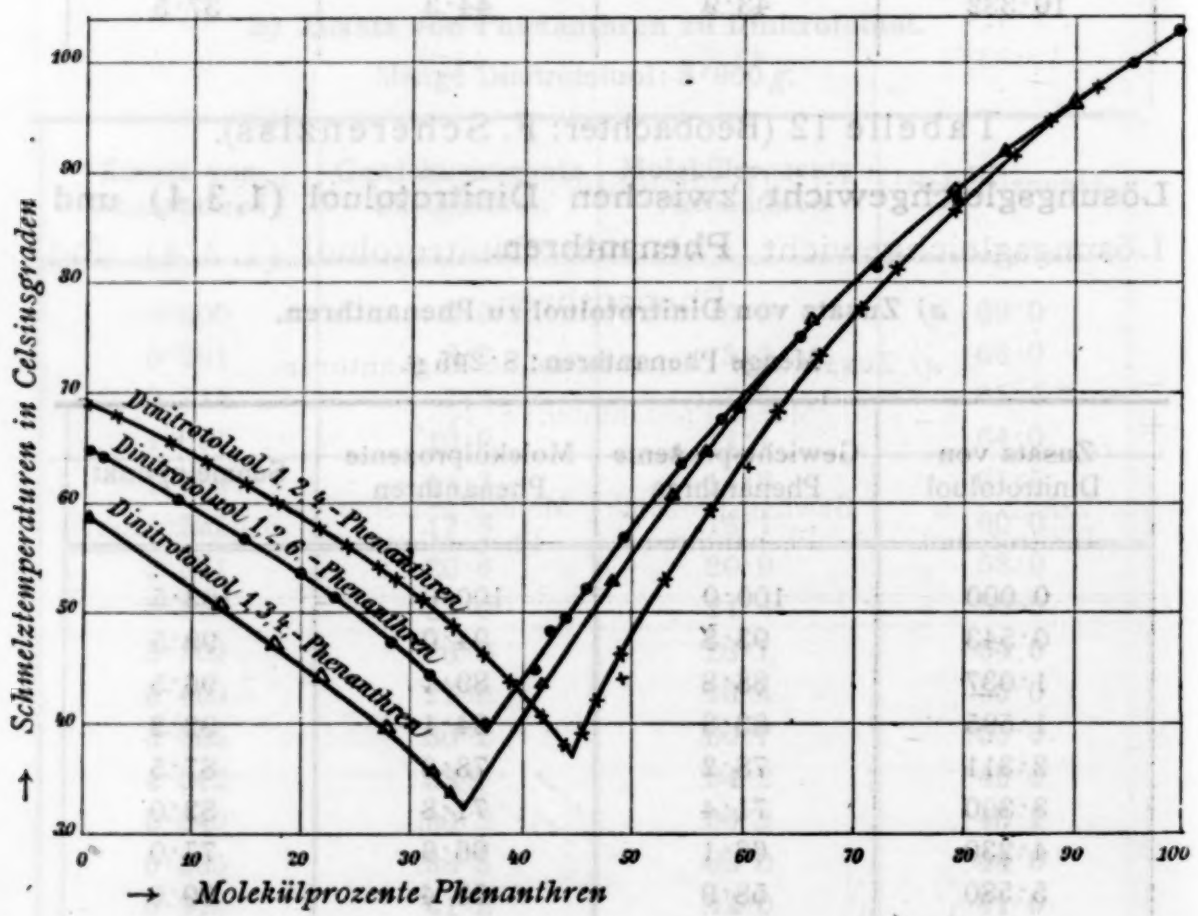


Fig. 9.

Lösungsgleichgewicht zwischen Dinitrotoluolen und Phenanthren.

Die graphische Darstellung in Fig. 9 stellt die Versuchsdaten anschaulich dar.

Ich kann mich bei der Diskussion der Versuchsergebnisse ganz kurz fassen. Aus dem Verlauf der Schmelzkurven geht eindeutig hervor, daß keines der drei untersuchten Dinitrotoluole mit Phenanthren zu einer Verbindung zusammentritt. Die Lage und Zusammensetzung der eutektischen Punkte ergibt sich ohneweiters aus den Schmelzkurven der Fig. 9.

5. Lösungsgleichgewichte zwischen Phenanthren und Trinitrobenzol, beziehungsweise Trinitrotoluol.

Die Versuchsergebnisse geben die beiden folgenden Tabellen 13 und 14 wieder.

Tabelle 13 (Beobachter: P. Dolch).

Lösungsgleichgewicht zwischen Phenanthren und Trinitrotoluol.

***a)* Zusatz von Trinitrotoluol zu Phenanthren.**

Menge Phenanthren: 7·68 *g*.

Zusatz von Trinitrotoluol	Gewichtsprozente Phenanthren	Molekülprozente Phenanthren	Schmelzpunkt
0·00	100·0	100·0	103·0
0·42	94·8	95·9	101·5
0·77	90·9	92·8	98·5
1·13	87·2	89·8	96·0
1·87	80·4	84·1	92·0
2·49	75·5	79·6	87·0
4·06	65·4	70·7	77·0
4·62	62·4	67·8	77·5
5·10	60·1	65.8	79·0
5·78	57·1	62·9	82·5
6·67	53·4	59·4	85·0
7·82	49·6	55·6	86·5
8·29	48·1	54·1	87·0
9·18	45·6	51·7	87·5

b) Zusatz von Phenanthren zu Dinitrotoluol.

Menge Dinitrotoluol: 8·262 *g*.

Zusatz von Phenanthren	Gewichtsprozente Phenanthren	Molekülprozente Phenanthren	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	59·0
1·159	12·3	12·5	51·5
1·384	14·4	14·7	49·0
1·654	16·7	17·0	47·0
2·206	21·1	21·5	44·0
3·074	27·2	27·6	40·0
3·827	31·6	32·1	36·0
4·219	32·3	32·8	34·0
5·854	41·4	41·9	42·8
7·035	44·7	45·3	50·9
8·328	50·5	51·1	57·6

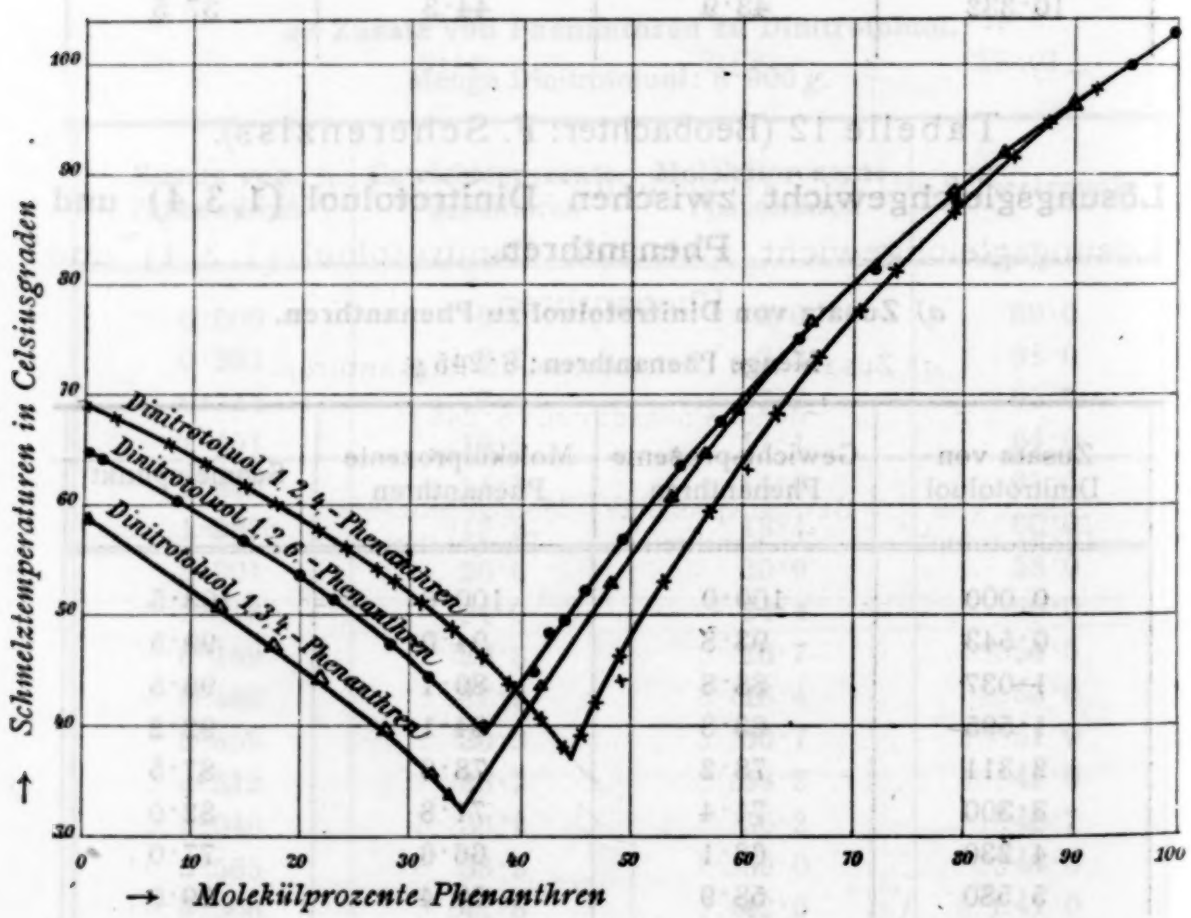


Fig. 9.

Lösungsgleichgewicht zwischen Dinitrotoluolen und Phenanthren.

Die graphische Darstellung in Fig. 9 stellt die Versuchsdaten anschaulich dar.

Ich kann mich bei der Diskussion der Versuchsergebnisse ganz kurz fassen. Aus dem Verlauf der Schmelzkurven geht eindeutig hervor, daß keines der drei untersuchten Dinitrotoluole mit Phenanthren zu einer Verbindung zusammentritt. Die Lage und Zusammensetzung der eutektischen Punkte ergibt sich ohneweiters aus den Schmelzkurven der Fig. 9.

5. Lösungsgleichgewichte zwischen Phenanthren und Trinitrobenzol, beziehungsweise Trinitrotoluol.

Die Versuchsergebnisse geben die beiden folgenden Tabellen 13 und 14 wieder.

Tabelle 13 (Beobachter: P. Dolch).

Lösungsgleichgewicht zwischen Phenanthren und Trinitrotoluol.

***a)* Zusatz von Trinitrotoluol zu Phenanthren.**

Menge Phenanthren: 7·68 *g*.

Zusatz von Trinitrotoluol	Gewichtsprozente Phenanthren	Molekülprozente Phenanthren	Schmelzpunkt
0·00	100·0	100·0	103·0
0·42	94·8	95·9	101·5
0·77	90·9	92·8	98·5
1·13	87·2	89·8	96·0
1·87	80·4	84·1	92·0
2·49	75·5	79·6	87·0
4·06	65·4	70·7	77·0
4·62	62·4	67·8	77·5
5·10	60·1	65.8	79·0
5·78	57·1	62·9	82·5
6·67	53·4	59·4	85·0
7·82	49·6	55·6	86·5
8·29	48·1	54·1	87·0
9·18	45·6	51·7	87·5

b) **Zusatz von Phenanthren zu Trinitrotoluol.**

Menge Trinitrotoluol: 6·97 *g*.

Zusatz von Phenanthren	Gewichtsprozente Phenanthren	Molekülprozente Phenanthren	Schmelzpunkt
0·00	0·00	0·0	78·0
0·63	8·3	10·4	74·0
1·14	14·0	17·2	70·0
1·48	17·4	21·3	72·0
2·24	24·3	29·1	78·5
2·70	27·9	33·1	82·0
3·48	33·4	39·0	85·0
4·49	39·0	44·9	87·0
4·80	43·4	49·5	87·5

Tabelle 14 (Beobachter: P. Dolch).

Lösungsgleichgewicht zwischen Trinitrobenzol und Phenanthren.

a) **Zusatz von Trinitrobenzol zu Phenanthren.**

Menge Phenanthren: 5·11 *g*.

Zusatz von Trinitrobenzol	Gewichtsprozente Phenanthren	Molekülprozente Phenanthren	Schmelzpunkt
0·00	100·0	100·0	103
0·37	93·2	94·2	100
0·57	89·9	91·5	97
0·85	85·8	87·8	94
1.04	83·1	85·6	91
1·26	80·2	82·6	91
1·77	75·5	78·7	102
2·28	69·1	72·8	111
2·84	64·3	68·2	117
3·36	60·3	64·5	120
4·41	53·7	58·1	124
5·42	48·5	52·9	125

b) Zusatz von Phenanthren zu Trinitrobenzol.

Menge Trinitrobenzol: 5·67 *g*.

Zusatz von Phenanthren	Gewichtsprozente Phenanthren	Molekülprozente Phenanthren	Schmelzpunkt
0·00	0·0	0·0	121
0·63	10·0	11·7	111
1·07	15·9	18·5	106
1·85	24·6	27·1	115
3·47	38·0	42·1	124

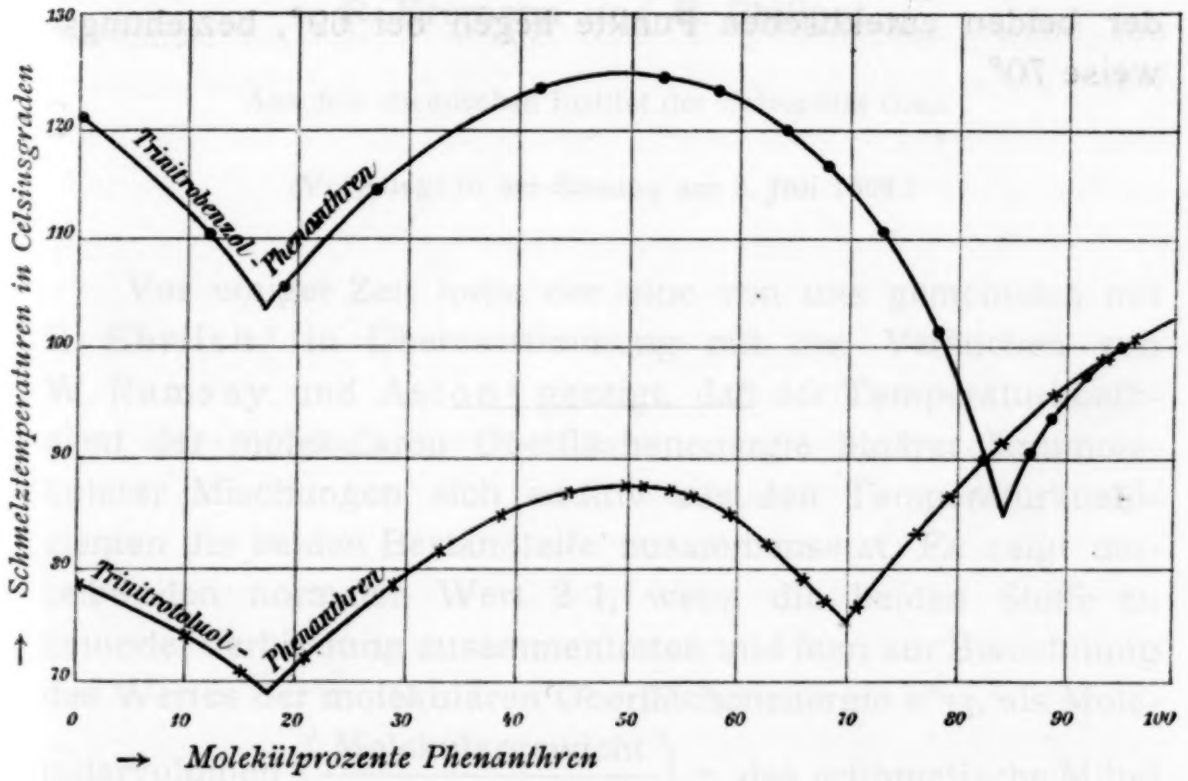


Fig. 10.

Lösungsgleichgewichte zwischen Trinitrobenzol und -toluol und Phenanthren.

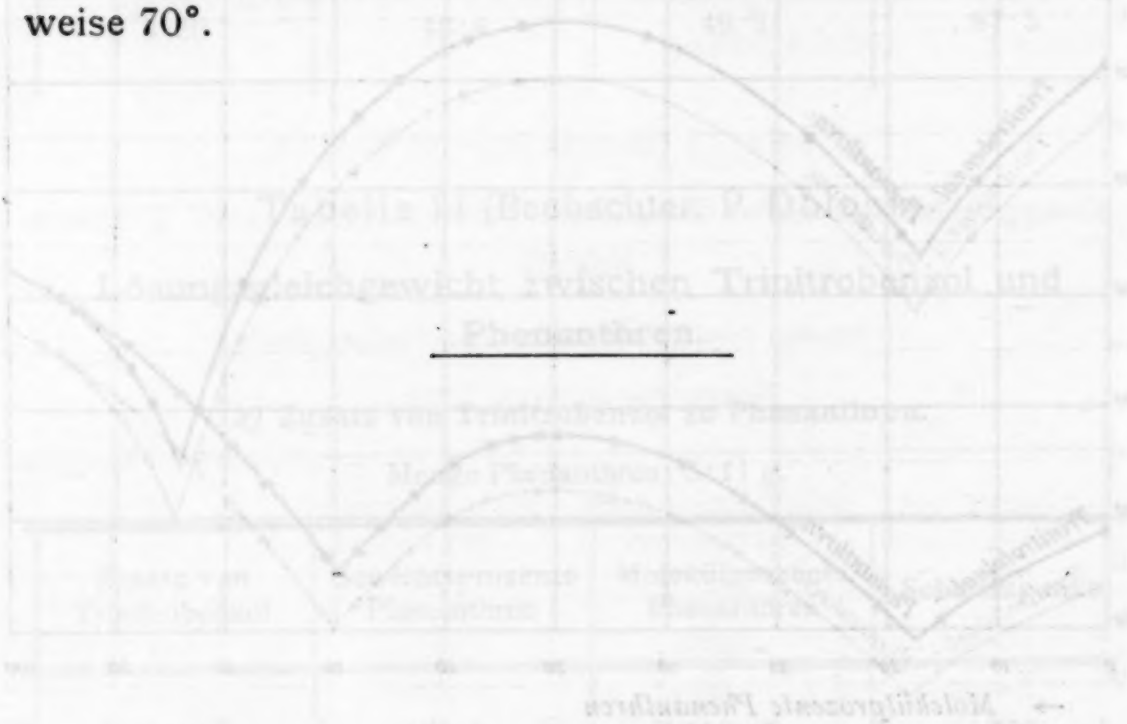
In Fig. 10 sind die experimentellen Daten graphisch veranschaulicht. Man sieht, daß Phenanthren sowohl mit Trinitrobenzol als auch mit Trinitrotoluol zu Verbindungen im äquimolekularen Verhältnis zusammentreten, die Schmelzpunkte von 125, beziehungsweise 87·5° aufweisen. Wir haben in beiden Fällen daher zwei eutektische Punkte.

Der eutektische Punkt zwischen Trinitrobenzol und der Verbindung liegt bei 17 Molekülprozenten Phenanthren und

bei 104°, der zwischen der Verbindung und Phenanthren liegt bei einer Zusammensetzung von 84·5 Molekülprozenten Phenanthren und 85·5°.

Zwischen 17 und 84·5 Molekülprozenten Phenanthren liegt das Existenzbereich der Verbindung Phenanthren-Trinitrobenzol.

Das Existenzbereich der Verbindung Trinitrotoluol-Phenanthren liegt zwischen Zusammensetzung der Mischung von 18 bis 70 Molekülprozenten Phenanthren. Dies sind auch die Zusammensetzungen der eutektischen Punkte von Trinitrotoluol und der Verbindung einerseits, der Verbindung und Phenanthren andrerseits. Die entsprechenden Temperaturwerte der beiden eutektischen Punkte liegen bei 69°, beziehungsweise 70°.



Über den Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie bei binären äquimolekularen Mischungen von Anilin und den drei isomeren Nitrophenolen

von

R. Kremann und **E. Philippi.**

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1908.)

Vor einiger Zeit hatte der eine von uns gemeinsam mit R. Ehrlich[1] in Übereinstimmung mit den Versuchen von W. Ramsay und Aston[2] gezeigt, daß der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie binärer äquimolekularer Mischungen sich additiv aus den Temperaturkoeffizienten der beiden Bestandteile zusammensetzt. Es zeigt derselbe den normalen Wert 2·1, wenn die beiden Stoffe zu keinerlei Verbindung zusammentreten und man zur Berechnung des Wertes der molekularen Oberflächenenergie $v^{2/3}\gamma$, als Molekularvolumen $\left(\frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{Dichte}}\right) v$, das arithmetische Mittel der Molekularvolumina beider Komponenten einsetzt. Abweichungen vom normalen Werte können, wie wir an äquimolekularen Mischungen von Phenol-Anilin zeigten,[3] dazu verwendet werden, nachzuweisen, ob und ungefähr bis zu welchem Grade zwei Stoffe im flüssigen Zustand zu Verbindungen zusammentreten, beziehungsweise fortbestehen.

---

1 Monatshefte für Chemie, *28*, 831 (1907).

2 Zeitschr. für physik. Chemie, *15*, 89 (1894).

3 Monatshefte für Chemie, *28*, 831 (1907).

Es lag nun ein gewisses Interesse vor, in dieser Hinsicht die binären äquimolekularen Systeme von Anilin und den drei isomeren Nitrophenolen zu untersuchen. Gemeinsam mit O. Rodinis[1] hatte nämlich der eine von uns durch Aufnahme von Schmelzdiagrammen gezeigt, daß wohl *m*- und *p*-Nitrophenol mit Anilin zu Verbindungen in äquimolekularem Verhältnis zusammentritt, dem *o*-Nitrophenol jedoch diese Fähigkeit nicht zukommt. Es war nun von Interesse festzustellen, ob *o*-Nitrophenol mit Anilin überhaupt zu einer Verbindung in nennenswertem Betrage zusammentritt oder ob die Verbindung lediglich in der Schmelze so weit dissoziiert, daß es nicht zur Ausscheidung einer eventuell existierenden Verbindung in festem Zustande, sondern nur der schwerer löslichen Komponente (*o*-Nitrophenol) kommt. Wir haben deshalb den Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie sowohl von den drei isomeren Nitrophenolen als auch der äquimolekularen Mischungen derselben mit Anilin bestimmt. Von Anilin ist nach früheren Messungen bekannt, daß es den normalen Wert des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie zeigt.

Die Methode der Bestimmung der molekularen Oberflächenenergie war im wesentlichen die von Röntgen und Schneider[2] angegebene.

Eine mit Milchglasskala versehene zylindrische Kapillare tauchte in ein sehr weites Proberohr ein. Letzteres enthielt die zu untersuchende Flüssigkeit, beziehungsweise Schmelze und befand sich in einem sehr großen Becherglas mit Wasser, das auf der gewünschten Temperatur erhalten wurde. Der Radius der Kapillare wurde durch Auswägen mit Quecksilber ermittelt.

Die folgende Tabelle gibt die mit den drei isomeren Nitrophenolen sowie mit deren äquimolekularen Mischungen mit Anilin erhaltenen Resultate wieder. Als Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie nahmen wir für Anilin 2·1 an.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *27*, 125 (1906).

[2] Wied. Ann., *29*, 202 (1886).

Tabelle.

Untersuchter Stoff		Temperatur t	Steighöhe h in Zentimeter	Dichte s	Radius der Kapillare r in Zentimeter	Oberflächenenergie $\gamma = \frac{hrs}{2}$	Molekulare Oberflächenenergie $\gamma M v^{2/3}$	Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie $\frac{d[\gamma M v^{2/3}]}{dt}$ Δ		
								Δ gef.	Δ i. M.	Δ ber.
o-Nitrophenol		55·0°	3·47	1·2838		40·37	917·2	1·72		
		72·0	3·38	1·2656		38·71	888·0	1·71		
		90·5	3·29	1·2460		36·95	856·4	1·87	1·75	—
		71·0	3·40	1·2666		38·94	892·8	1·72		
		55·5	3·48	1·2832		40·45	919·4			
m-Nitrophenol		115·5°	3·72	1·256		42·28	974·8	1·54		
		138·5	3·61	1·228	0·0180	40·14	939·5	1·52	1·60	—
		161·5	3·51	1·200		38·06	904·6	1·69		
		140·0	3·62	1·225		40·32	941·0			
p-Nitrophenol		131·0°	3·90	1·327		46·79	1040·0	2·01		
		165·0	3·69	1·259		42·02	967·6	1·85	1·91	—
		151·0	3·76	1·289		43·84	993·5	1·88		
		133·0	3·84	1·323		46·01	1027·3			
Äquimolekulare Mischung von Anilin mit	*o*-Nitrophenol	21·0°	4·24	1·1784		47·19	1006.3	2·02		
		42·5	4·08	1·1586		44·64	962·9	1·93	1·97	1·93
		65·0	3·92	1·1380		42·13	919·6			
	m-Nitrophenol	27·5°	4·46	1·1946		50·31	1063·4	2·31		
		46·0	4·30	1·1784	0·018	47·86	1020·6	2·46	2·23	1·85
		61·0	4·16	1·1656		45·79	983·7	1·91		
		78·0	4·04	1·1506		43·90	951·3			
	p-Nitrophenol	41·5°	4·18	1·2022		48·56	1006·4	2·08		
		61·2	4·06	1·1854		45·45	965·5	1·75	1·91	2·00
		80·0	3·94	1·1690		43·50	932·6			

Man sieht aus den Versuchen, daß, wenn auch nur in geringem Maße, die drei Nitrophenole Tendenz zur Assoziation zeigen. Am stärksten ist dies noch bei dem *m*-Nitrophenol ausgeprägt. Die Temperaturkoeffizienten der äquimolekularen Mischungen geben nahezu ganz normale Werte. Wir sehen, daß *o*-Nitrophenol mit Anilin auch im flüssigen Zustand zu keiner Verbindung, wenigstens nicht in beobachtbarem Maße, zusammentritt. Der Umstand, daß auch die äquimolekularen Mischungen von *m*- und *p*-Nitrophenol mit Anilin normale Werte des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie geben, trotzdem beide Stoffe mit Anilin Verbindungen im festen Zustand liefern, darf nicht befremden. Denn wir befinden uns bei der äquimolekularen Mischung in Konzentrations- und Temperaturintervallen, die bereits über den Umwandlungspunkten der betreffenden Verbindungen, d. i. bei 22·5, beziehungsweise 41·5 liegen.

Auffällig ist besonders bei der äquimolekularen Mischung *m*-Nitrophenol-Anilin, daß wir normale Werte des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie beobachten, obschon der aus den Werten derselben für die beiden Komponenten berechnete Mittelwert kleiner ist als der normale Wert. Wir können dies jedoch einfach dadurch erklären, daß in der äquimolekularen Mischung das Assoziationsausgleichsgewicht des betreffenden Nitrophenols infolge der Volumvermehrung zugunsten einfacher Molekel verschoben wird, indem ja im System beim Übergang vom reinen Nitrophenol zur äquimolekularen Mischung die Konzentration des Nitrophenols von 1·0 auf 0·5 sinkt.

Über *p*-Dimethylaminozimtsäure

von

Lotte Weil.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1908.)

Vor einigen Jahren hat R. Hertzka[1] im hiesigen Laboratorium die bemerkenswerte Tatsache entdeckt, daß unter dem Einfluß einer paraständigen Oxymethyl- oder parametaständigen Dioxymethylengruppe, in der Seitenkette befindliche α-ständige Halogene so beweglich werden, daß diese beim Kochen mit Alkohol in der kürzesten Zeit durch Oxyalkyl unter Bildung ätherartiger Verbindungen ersetzt werden.

Bald darauf sind ähnliche Beobachtungen von Werner[2] bekannt gemacht worden, welcher fand, daß diese Beeinflussung auch bei orthoständigem Oxyalkyl statthat.

Die bekannten, übrigens nicht sehr zahlreichen Fälle von Verdrängung des Halogens, schon beim Kochen mit Alkohol, sind von Hertzka und Goldschmiedt[3] zusammengestellt worden. Sie verdanken die große Reaktionsfähigkeit des Halogens anderen Strukturbedingungen.

L. Schimetschek[3] hat dann im Prager Laboratorium eine Reihe von Verbindungen dargestellt, welche die analoge Struktur besaßen, wie die von Hertzka studierten Substanzen,

---

1 Monatshefte für Chemie, *26*, 227 (1905).

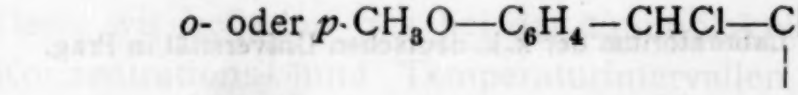
2 Berl. Ber. *39*, 27 (1906).

3 Monatshefte für Chemie, *27*, 1 (1906).

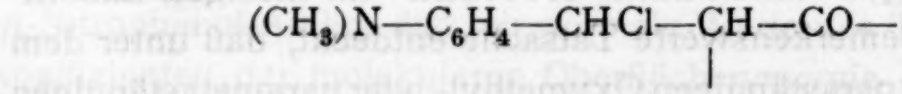
in welchen aber in der kritischen Parastellung anstatt des Oxyalkyls sich NO_2, OH, Cl und in der Orthostellung NO_2 befand.

In keinem der untersuchten Fälle konnte ein Verhalten des Halogens gegen Alkohol konstatiert werden, wie es Hertzka beobachtet hatte.

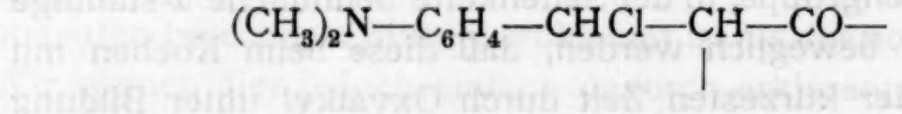
Es war von Interesse, festzustellen, ob eine oder zwei an Stickstoff gebundene Alkylgruppen bei übrigens gleichen Strukturverhältnissen denselben auflockernden Einfluß auf in der Seitenkette α-ständiges Halogen auszuüben vermögen wie Alkoxyl. Wenn daher die von Hertzka und Werner studierten Verbindungen sich dem allgemeinen Schema



unterordneten, waren nun Substanzen zu untersuchen, welche nachstehende Atomgruppierung besitzen:



oder



Ich habe deshalb, von Prof. Goldschmiedt dazu aufgefordert, die noch nicht bekannte *p*-Dimethylaminozimtsäure, deren Dibromid der geforderten Bedingung entspricht, dargestellt. Es hat sich dabei gezeigt, daß die Stickstoffmethylgruppe auf das Halogen keine auflockernde Wirkung ausübt.

Zunächst versuchte ich die *p*-Dimethylaminozimtsäure nach dem Perkin'schen[1] Verfahren aus *p*-Dimethylaminobenzaldehyd Essigsäureanhydrid und Natriumacetat darzustellen. Auf diesem Wege erhielt ich jedoch kein in Lauge lösliches Endprodukt und wiederholte daraufhin den Versuch unter Anwendung von Kaliumacetat. Dieses zeigt bekanntlich manchmal eine größere Reaktionsfähigkeit als Natriumacetat, wie Gabriel und Neumann[2] bei der Darstellung von Phtalylessigsäure

---

[1] J. 1877, 789, und Berl. Ber., *10*, 299 (1877).

[2] Berl. Ber., *26*, 952 (1893).

zeigten. Auch ich erzielte diesmal einen besseren Erfolg, insofern als eine, wenn auch nur sehr kleine Menge einer gelben krystallisierten Säure entstanden war.

Versuche, die Ausbeute durch Variierung der Reaktionsdauer zu verbessern, mißlangen, die Hauptmenge des *p*-Dimethylaminobenzaldehyds konnte jedoch stets zurückgewonnen werden. Erst durch Verseifung des *p*-Dimethylaminozimtsäureesters konnte ich größere Mengen der Säure darstellen und sie identifizieren.

Die Darstellung des *p*-Dimethylaminozimtsäureäthylesters gelingt glatt nach L. Claisen[1] durch Kondensation von *p*-Dimethylaminobenzaldehyd und Essigsäureäthylester durch metallisches Natrium. Der Ester

$$(CH_3)_2N—C_6H_4—CH:CH—COOC_2H_5$$

krystallisiert in schönen gelben Blättchen und schmilzt bei 74°. Die Bromierung gelingt, selbst bei Eiskühlung und im Dunkeln, weder in Eisessig, Chloroform, Äther noch in Schwefelkohlenstoff. Man erhält stets nur bromhältige Schmieren oder sehr unreine, krystallisierte Körper, die ich durch Analysen nicht identifizieren konnte. Behandelt man diese bromhältigen Körper mit Natriumamalgam, so erhält man, ebenso wie bei der Reduktion des *p*-Dimethylaminozimtsäureesters, die *p*-Dimethylaminohydrozimtsäure $(CH_3)_2N—C_6H_4—CH_2—CH_2—COOH$. Die Verseifung des Esters gelang weder mit Schwefelsäure noch mit wässeriger Kalilauge; nur beim Kochen mit alkoholischer Lauge erhält man *p*-Dimethylaminozimtsäure. Da bekanntlich Methylester einen höheren Schmelzpunkt und eine größere Krystallisationsfähigkeit zeigen als Äthylester, stellte ich, wieder analog der Claisen'schen Vorschrift, den *p*-Dimethylaminozimtsäuremethylester dar, eine gelbe, in Blättchen krystallisierende Substanz, die bei 134° schmilzt.

Ein Versuch, das Amid dieses Körpers darzustellen, indem man ihn mit Ammoniak auf 100° erhitzte, oder mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak monatelang stehen ließ, mißlang, während Parallelversuche mit Zimtsäureäthylester glatt zu dem Amid führten. Es scheint hieraus hervorzugehen, daß die

[1] Berl. Ber., *23*, 976 (1890).

Dimethylaminogruppe in Parastellung die Reaktionsfähigkeit des Carboxyalkyls sehr stark beeinflußt. Der Methylester läßt sich in Chloroformlösung unter Eiskühlung bromieren und gibt einen farblosen Körper, dessen Analyse zu der Formel eines Dibromadditionsproduktes führt:

$$(CH_3)_2N—C_6H_4—CHBr—CHBr—COOCH_3.$$

Da der Körper sich jedoch schon bei längerem Stehen an der Luft, oder bei Erwärmen verändert, was an seiner Gelbfärbung kenntlich ist, so könnte man auch annehmen, daß es sich um ein bromwasserstoffsaures Salz des *p*-Dimethylamino-α-Bromzimtsäuremethylesters

$$HBr(CH_3)_2N—C_6H_4—CBr:CH—COOCH_3$$

handelt.

Kocht man diese Substanz mit Wasser, Kalilauge oder Alkohol, so geht sie quantitativ in den gelbgefärbten, bei 96° schmelzenden *p*-Dimethylamino-α-Bromzimtsäureester über. Dieser Körper ist sehr stabil und wird erst von alkoholischer Lauge nach längerem Kochen verseift. Die Ausbeute an *p*-Dimethylamino-α-Bromzimtsäure

$$(CH_3)_2N—C_6H_4—CBr:CH—COOH$$

ist aber recht unbefriedigend.[1]

Als Nebenprodukt der Verseifung erhält man einen fast farblosen, bromfreien, neutralen, in Lauge unlöslichen Körper, der in heißem Wasser löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Dieser Körper konnte für *p*-Dimethylaminoacetophenon gehalten werden, dessen Entstehung durch Verdrängung des Bromatoms durch Hydroxyl- und Kohlensäureabspaltung leicht verständlich ist. Das zum Vergleich synthetisch bereitete *p*-Dimethylaminoacetophenon ließ sich durch Bestimmung des Schmelzpunktes und Mischungsschmelzpunktes mit meinem bromfreien Körper identifizieren. Es ist bemerkenswert, daß mir nirgends Andeutungen für das Vorhandensein isomerer Bromprodukte begegneten.

---

[1] Ich bemerke, daß ich mich nicht damit beschäftigt habe, zu ermitteln, ob durch Änderung der Versuchsdauer die Ausbeute verbessert werden kann.

Alle von mir dargestellten ungesättigten Verbindungen sind gelb, eine Tatsache, welche mit den Beobachtungen von Sachs und Levin[1] sowie von Mayerhofer[2] übereinstimmt. Die Derivate der Dimethylaminozimtsäure erscheinen beim Krystallisieren aus Ligroin viel heller gefärbt als aus Alkohol; auch darin gleichen sie den von den oben zitierten Autoren dargestellten Substanzen. Alle diese Verbindungen lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe auf, während sie sich in verdünnten Mineralsäuren farblos lösen. Als Erklärung dieser Erscheinung geben Kauffmann und Beißwenger[3] an, daß durch Salzbildung im Auxochrom solcher basischer Körper eine Aufhellung der Farbe bedingt wird, während Salzbildung im Chromophor die Farbe vertieft.

p-Dimethylaminozimtsäure

$$(CH_3)_2N—C_6H_4—CH:CH—COOH.$$

Diese Substanz wurde in minimaler Ausbeute nach Perkin aus *p*-Dimethylaminobenzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Kaliumacetat (statt Natriumacetat) gewonnen. In guter Ausbeute erhält man sie durch Verseifung des *p*-Dimethylaminozimtsäuremethyl- oder -äthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge. Nachdem man den Ester 2 bis 3 Stunden mit alkoholischer Lauge am Rückflußkühler gekocht hat, filtriert man von suspendierten Verunreinigungen ab und fällt die Säure durch vorsichtiges Ansäuern aus, saugt ab und krystallisiert aus Alkohol um, woraus sich glänzende gelbe Blättchen ausscheiden. Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 216°. In heißem Wasser ist er sehr schwer löslich, ebenso in Benzol; in Eisessig, Chloroform und Äther ist er unlöslich. Das Kalisalz zeigt Bronzefarbe und ist aus Alkohol in schön krystallisierten Blättchen erhältlich. Versetzt man die wässerige Lösung des Kalisalzes mit Silbernitrat, so scheidet sich ein gelber, flockiger Niederschlag des Silbersalzes ab, das sich

[1] Berl. Ber., *35*, 3569 (1902).
[2] Monatshefte für Chemie, *28*, 589 (1907).
[3] Berl. Ber., *36*, 561 (1903).

schon bei gelindem Erwärmen infolge Silberausscheidung grau färbt.

0·1402 *g* gaben 0·3570 *g* CO_2 und 0·0890 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_2$
C	68·9	69·1
H	6·5	6·8

0·1020 *g* brauchten bei der Titration mit $^1/_{10}$ norm. KOH 5·4 *cm*³ $^1/_{10}$ norm. KOH.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_2$
Mol. G.....	189	191

p-Dimethylaminozimtsäureäthylester

$$(CH_3)_2N-C_6H_4-CH:CH-COOC_2H_5.$$

Man erhält diesen Ester nach L. Claisen durch zwei- bis dreistündiges Kochen von *p*-Dimethylaminobenzaldehyd, Natrium und Essigsäureäthylester (im Verhältnis von 30 *g* zu 4·8 *g* zu 120 *g*). Das Reaktionsprodukt wird nach dem Erkalten mit der dem angewandten Natrium entsprechenden Menge Essigsäure versetzt, der überschüssige Essigester durch Kochen mit Wasser vertrieben und die nach dem Erkalten erstarrte Krystallmasse abfiltriert; diese wird in heißem Alkohol gelöst und die noch heiße Lösung mit siedendem Wasser bis zur beginnenden Trübung verdünnt. Beim Erkalten scheidet sich der Ester in schönen, goldgelben Blättern ab. Der reine Körper zeigt den Schmelzpunkt 74 bis 75°. Einer Vakuumdestillation unterworfen, geht die Substanz bei 19 *mm* Druck zwischen 205 und 208° über und erstarrt im Kühlrohr sofort zu einer hellgelben, strahligen Krystallmasse. In kaltem Wasser ist der Körper unlöslich, leicht in heißem Wasser, Äthyl- und Methylalkohol, Aceton, Benzol, Essigester, Eisessig, Chloroform, Äther und heißem Ligroin.

I. 0·1970 *g* gaben 0·1910 *g* AgJ.
II. 0·2816 *g* gaben 0·5020 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $(CH_3)_2NC_9H_6O(OC_2H_5)$
	I.	II.	
OC_2H_5	18·63	—	20·5
CH_3	—	11·3	13·8

Mischt man äquivalente Mengen Ester und Pikrinsäure in konzentrierten Essigesterlösungen, so scheidet sich bereits in der Kälte das Pikrat des *p*-Dimethylaminozimtsäureäthylesters in rötlichen Krystallen aus. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt es bei 130 bis 132°, bei höheren Temperaturen verpufft es. Eine Titration der Nitrogruppen[1] nach Knecht und Hübbert[2] ergab, daß ein Molekül des Esters sich mit einem Molekül Pikrinsäure verbindet.

0·02 *g* entsprachen 17·3 *cm³* Eisenalaunlösung vom Titer 0·0025.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{17}O_2N.C_6H_3O(NO_2)$
NO_2	29·6	30·6

[1] In ein Kölbchen werden 25 *cm³* Titanlösung und 50 *cm³* konzentrierte Salzsäure gegeben und in die kochende Flüssigkeit wird unter Einleiten von Kohlendioxyd aus einer Burette die in 50 *cm³* Alkohol gelöste Substanz innerhalb 5 Minuten zufließen gelassen; dann wird 5 bis 10 Minuten weiter gekocht, mit kaltem Wasser rasch gekühlt, Rhodankaliumlösung als Indikator hinzugefügt und mit Eisenalaunlösung bis zur Gelbfärbung titriert. Es wird die Alkoholkorrektur gemacht, die für 50 *cm³* Alkohol durchschnittlich 3 *cm³* Eisenlösung ausmacht, wenn in 20 *cm³* Eisenalaunlösung 0·05 *g* Eisen enthalten sind. Der Titer der Eisenalaunlösung wird gegen Titantrichloridlösung und diese gegen Mohr'sches Salz gestellt. Es werden 14 *g* Mohr'sches Salz in etwas Schwefelsäure gelöst, auf 1 *l* mit Wasser aufgefüllt, so daß 0·1 *g* Eisen in 50 *cm³* enthalten sind.

[2] Berl. Ber. *36*, 1549 (1903), und *40*, 3824 (1907).

p-Dimethylaminozimtsäuremethylester

$(CH_3)_2N—C_6H_4—CH:CH—COOCH_3$.

Dieser Ester wurde gleichfalls nach L. Claisen dargestellt. 30 *g* *p*-Dimethylaminobenzaldehyd, 4·8 *g* metallisches Natrium, in möglichst dünnen Drähten, und 200 *g* Essigsäuremethylester wurden in einem Rundkolben mit Rückflußkühler 3 bis 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde die dem Natrium entsprechende Menge Eisessig zugegeben, mit Wasser stark verdünnt und so lange gekocht, bis in der wässerigen Lösung braune Krystallmassen sich abschieden. Die Lösung wird heiß filtriert[1] und der feuchte Niederschlag zur Entfernung des Aldehyds mit Bisulfit behandelt. Aus Äthylalkohol umkrystallisiert, erhält man die Substanz in schön lichtgelben Krystallen, die bei 134 bis 136° schmelzen.

0·2063 *g* gaben 0·2083 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{12}ON(OCH_3)$
OCH_3.....	13·32	14·6

Der Körper ist leicht löslich in Methylalkohol, Äther, Aceton, Eisessig, weniger leicht in Äthylalkohol, heißem Ligroin und sehr schwer in heißem Wasser; er ist nur sehr langsam mit Wasserdämpfen flüchtig. Beim Stehen an der Luft und Trocknen bei 100° wird der Körper dunkler. In der Hitze zeigt er einen der Zimtsäure ähnlichen Geruch.

In den alkoholischen Laugen dieses Körpers finden sich bei etwa 64° schmelzende Krystalle, die ich als ein Gemisch von *p*-Dimethylaminobenzaldehyd (zu 80%) und *p*-Dimethylaminozimtsäuremethylester identifizieren konnte. Daraus kann man schließen, daß der Aldehyd nicht quantitativ vom Bisulfit aufgenommen worden war. Zur Identifizierung des Aldehyds

---

[1] Im Filtrat scheidet sich beim Erkalten ein Teil des unverbrauchten *p*-Dimethylaminobenzaldehyds aus.

stellte ich aus dem bei 64° schmelzenden Körper das Bromphenylhydrazon dar, welches mit dem aus reinem *p*-Dimethylaminobenzaldehyd zum Vergleich dargestellten Bromphenylhydrazon durch Beobachtung des Mischungsschmelzpunktes identifiziert wurde. Der Schmelzpunkt des in graubraunen und filzigen Nadeln krystallisierenden Hydrazons

$$(CH_3)_2N-C_6H_4-CH=N-NH-C_6H_4Br$$

liegt bei 181°.

I. 0·2001 *g* gaben 0·1122 *g* AgBr.
II. 0·1590 *g* gaben 18·4 *cm*³ N bei 747 *mm* Barometerstand und 18° C.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_{16}N_3Br$
	I.	II.	
Br.....	23·8	—	25·3
N.....	—	13·0	13·2

Der *p*-Dimethylaminozimtsäuremethylester ließ sich in dem bei 64° schmelzenden Gemisch bei der Wasserdampfdestillation leicht nachweisen, da er sich, wegen seiner geringeren Löslichkeit in heißem Wasser, im Destillat früher als der Aldehyd ausscheidet.

Einwirkung von Brom auf den *p*-Dimethylaminozimtsäuremethylester

$$(CH_3)_2N-C_6H_4-CHBr-CHBr-COOCH_3$$

oder

$$HBr(CH_3)_2N-C_6H_4-CBr:CH-COOCH_3.$$

Dieser Körper wird aus dem *p*-Dimethylaminozimtsäuremethylester erhalten, indem man diesen in Chloroform löst und die Lösung unter Eiskühlung langsam mit der berechneten Menge Brom unter stetem Schütteln versetzt. Die dunkelbraunrot gefärbte Lösung bleibt trotz des Bromzusatzes klar. Läßt man die Füssigkeit in einem Vakuumexsiccator über Paraffin oder Kautschukabfällen im Dunkeln stehen, so krystallisiert bei genügender Konzentration ein farbloser Körper aus, der, auf Ton abgepreßt, bei 164 bis 168° unter Zersetzung schmilzt.

0·1750 *g* gaben 0·1800 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{15}NO_2Br_2$
Br.....	43·7	43·8

Dieser Körper ist farblos, verändert sich jedoch schon bei längerem Stehen an der Luft, schneller bei Erwärmen, was an der auftretenden Gelbfärbung kenntlich ist. Man könnte daher annehmen, daß es sich nicht um den primär jedesfalls entstehenden gesättigten Dibromester sondern um ein isomeres Umwandlungsprodukt, das bromwasserstoffsaure Salz des *p*-Dimethylamino-α-Bromzimtsäuremethylesters handelt.

p-Dimethylamino-α-Bromzimtsäuremethylester

$$(CH_3)_2N—C_6H_4—CBr:CH—COOCH_3.$$

Wenn man die vorstehend beschriebene Substanz mit Wasser, Kalilauge oder Alkohol kocht, so tritt bereits nach ganz kurzer Zeit unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure eine quantitative Umwandlung in den *p*-Dimethylamino-α-Bromzimtsäuremethylester ein. In der erkalteten Lösung des mit Kalilauge gekochten Dibromadditionsproduktes scheidet sich ein braunes Öl aus, das bei längerem Stehen krystallisiert. Man filtriert ab, krystallisiert den Körper aus Alkohol um und erhält so gelbe, glänzende Blättchen, die bei 96° schmelzen.

I. 0·1925 *g* Substanz gaben 0·1165 *g* AgBr.
II. 0·1999 *g* Substanz gaben 0·1648 *g* (O)AgJ und 0·3098 *g* (N)AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $(CH_3)_2NC_8H_5BrO(OCH_3)$
	I.	II.	
Br.....	25·7	—	28·2
OCH_3.....	—	10·9	10·9
NCH_3	—	9·9	10·6

Diese Substanz ist außerordentlich stabil und wird selbst bei zwölfstündigem Kochen mit Kalilauge oder Alkohol nicht angegriffen. Sie ist in Wasser unlöslich, schwerlöslich in Methyl- und Äthylalkohol, leicht in Äther.

p-Dimethylamino-α-Bromzimtsäure

$(CH_3)_2NC_6H_4—CBr:CH—COOH$.

Während der *p*-Dimethylamino-α-Bromzimtsäuremethylester durch wässerige Kalilauge nicht angegriffen wird, kann man ihn durch Kochen mit überschüssiger konzentrierter alkoholischer Kalilauge verseifen.

10 *g* des Esters werden mit 40 *g* 50prozentiger Kalilauge und zirka 300 cm^3 Alkohol 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, nach Verjagung des Alkohols fällt dann beim Ansäuern der filtrierten Flüssigkeit ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus, der abfiltriert und aus Eisessig umkrystallisiert, gelbe, bei 165° schmelzende Krystalle gibt.

I. 0·1065 *g* Substanz gaben 0·0690 *g* AgBr.
II. 0·1030 *g* verbrauchten 3·8 cm^3 $^1/_{10}$norm. KOH.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{12}O_2NBr$
	I.	II.	
Br.....	27·6	—	29·6
Mol. G.....	—	197	193

Diese Säure ist in Wasser nur spurenweise löslich, dagegen leicht in Methyl- und Äthylalkohol, heißem Benzol, Aceton, schwer in heißem Ligroin und Äther. Die Ausbeute an dieser Säure ist außerordentlich schlecht, was zum Teile wohl in der Entstehung von *p*-Dimethylaminoacetophenon, das als Nebenprodukt nachgewiesen werden konnte, begründet ist.

p-Dimethylaminoacetophenon

$(CH_3)_2N—C_6H_4—CO-CH_3$.

Dieser Körper entsteht bei längerem Kochen mit alkoholischer Lauge aus *p*-Dimethylamino-α-Bromzimtsäure. Es ist ein farbloser, in Kalilauge unlöslicher Körper, der nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser und Ligroin, woraus er in langen Nadeln anschießt, bei 103° schmilzt. Mit Wasserdämpfen ist die Substanz flüchtig, in Alkohol und Äther zerfließlich.

I. 0·1690 *g* Substanz gaben 0·4485 *g* AgBr.
II. 0·1390 *g* Substanz gaben 11 *cm*³ N bei 745 *mm* Barometerstand und 23° C.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $(CH_3)_2C_8H_7ON$
	I.	II.	
CH_3	17·0	—	18·6
N	—	8·77	8·6

Die Bildung dieser Substanz[1] erfolgt nach der Gleichung

$$(CH_3)_2N.C_6H_4CBr:CH.COOH+3KOH =$$
$$= K_2CO_3+KBr+H_2O+(CH_3)_2N.C_6H_4.CO.CH_3,$$

die in folgender Weise interpretiert werden muß: Unter der Einwirkung der alkoholischen Kalilauge verliert die Säure Kohlendioxyd; das auf diese Weise entstehende *p*-Dimethylamino-α-Bromstyrol tauscht gleichzeitig Brom gegen Hydroxyl aus und der so gebildete *p*-Dimethylaminophenyl-α-Vinylalkohol erfährt die selbstverständliche Umlagerung in das entsprechende Acetophenon

$$(CH_3)_2N—C_6H_4—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}:CH_2 \rightarrow (CH_3)_2N—C_6H_4—CO—CH_3.$$

Um den untersuchten Körper nicht nur durch Analyse sondern auch durch Vergleich als *p*-Dimethylamino-Acetophenon sicherstellen zu können, mußte ich dieses synthetisch[2]

---

[1] Nach Friedel und Balsohn, Bul. soc. chim. *32*, 614 [1879], liefert α-Bromstyrol beim Erhitzen mit Wasser auf 180° Acetophenon. Ferner hat Nef, Ann. *308*, 271 [1899], gezeigt, daß bei Anlagerung von Bromwasserstoff an Phenylacetylen nur α-Bromstyrol entsteht und daß man ein Gemisch von 2 Teilen Bromstyrol und 1 Teil Acetophenon erhält, wenn man Phenylacetylen mit Bromwasserstoff (spez. Gew. 1·44) 8 Stunden im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt.

[2] Klingel, Berl. Ber., *18*, 2694 (1885), gewinnt durch Methylierung von *p*-Amidoacetophenon mit Jodmethyl einen bei 59° schmelzenden Körper, den er als *p*-Dimethylaminoacetophenon bezeichnet. Bei analogem Verfahren erhielt ich aber nur sehr wenig bei 59° schmelzender Substanz, während die Haupt-

bereiten. Zu diesem Zwecke wurde *p*-Aminoacetophenon mit Dimethylsulfat behandelt. Das gewonnene Produkt hatte, aus Ligroin umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 103° und ist, da es mit dem aus *p*-Dimethylamino-α-Bromzimtsäure gemischt, keine Depression des Schmelzpunktes zeigt, mit diesem identisch.

Die Bildung des Acetophenonderivates aus *p*-Dimethylaminobromzimtsäure ist ein strikter Beweis dafür, daß das Brom in diesem die α-Stellung einnimmt; die isomere β-Säure müßte bei analoger Zersetzung *p*-Dimethylaminophenylacetaldehyd liefern.

Das Phenylhydrazon[1] dieses Körpers wurde dargestellt, indem man ihn in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin eine halbe Stunde lang kochte und dann durch Behandlung mit Methylalkohol und Wasser zum Krystallisieren brachte. Die Krystalle sind lichtgelb und schmelzen bei ungefähr 150°.

Ein Parallelversuch mit dem synthetisch dargestellten *p*-Dimethylaminoacetophenon führte zu dem gleichen Hydrazon (Mischungsschmelzpunkt). Mit konzentrierter Schwefelsäure und einer Spur Salpetersäure oder Chromsäure gibt es eine rasch verblassende, fuchsinrote Färbung, wogegen mit Eisenchlorid keine charakteristische Färbung eintritt.

---

mengen zwischen 60 und 80° schmolzen und bei fraktionierter Krystallisation aus Ligroin auch bei 100° schmelzende Krystalle gaben. Die hoch schmelzenden Teile sind in Ligroin am leichtesten löslich und wurden von mir als *p*-Dimethylaminoacetophenon identifiziert, während ich annehme, daß die in Ligroin fast unlöslichen Teile *p*-Monomethylaminoacetophenon darstellen. Zur Darstellung des *p*-Monomethylaminoacetophenons wurde eine Methylierung des *p*-Aminoacetophenons in Äther mit berechneten Mengen Jodmethyl vorgenommen (nach Ullmann, Ann. *328*, 104 [1903]). Diese führte zu einem in Ligroin fast unlöslichen, bei etwa 90° schmelzenden, lichtgelb gefärbten Körper.

[1] Auf gleiche Weise wurde das Phenylhydrazon des *p*-Aminoacetophenons dargestellt, das einmal aus Methyalkohol umkrystallisiert, bei 112° schmilzt. Bei öfterem Umkrystallisieren färbt es sich dunkel und wird schmierig. Versetzt man das Hydrazon mit rauchender Schwefelsäure und fügt einen Tropfen Eisenchloridlösung hinzu, so färbt sich die Lösung intensiv rot und wird bei vorsichtigem Verdünnen blaurot, blau, blaugrün, grün und gelb. Bei gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure tritt sofort Blaufärbung ein. Ähnlich wie mit Eisenchlorid verläuft die Reaktion bei Anwendung von Kaliumbichromat.

p-Dimethylaminohydrozimtsäure

$(CH_3)_2N—C_6H_4—CH_2—CH_2—COOH.$

Diese Säure entsteht aus dem *p*-Dimethylaminozimtsäureäthylester, indem man 10 *g* Ester mit 300 *cm*³ etwa 70prozentigem Alkohol und 100 *g* zirka dreiprozentigem Natriumamalgam schüttelt, bis eine sichtbare Wasserstoffentwicklung eintritt. Hierauf wird mit Wasser verdünnt, bis die anfangs dunkle Flüssigkeit ziemlich entfärbt ist, dann mit Salzsäure schwach übersättigt und etwas Natriumacetat hinzugefügt. Die trübe, grünliche Flüssigkeit wird mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abgetrennt und verdampft. Wenn man den Rückstand aus heißem Alkohol unter Anwendung von Tierkohle umkrystallisiert, erhält man schöne, farblose, bei 104° schmelzende Blättchen.

I. 0·1865 *g* Substanz gaben 0·4450 *g* AgJ.
II. 0·1735 *g* Substanz verbrauchten 8·8 *cm*³ $^1/_{10}$norm. KOH.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $(CH_3)_2NC_9H_9O_2$
	I.	II.	
CH_3	15·2	—	15·54
Mol. G.....	—	197	193

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Goldschmiedt, für die Anregung zu dieser Untersuchung, sowie Herrn Prof. Dr. H. Meyer für seine stete Unterstützung während der Ausführung derselben meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Über die Einwirkung sekundärer asymmetrischer Hydrazine auf Harnstoff

von

Hugo Milrath.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1908.)

Bekanntlich hat Minunni,[1] als er das Semicarbazid des *as*-Benzylphenylhydrazins durch Erhitzen dieser Base mit Harnstoff darstellen wollte, nicht das gewünschte Resultat erzielt. Er erhielt vielmehr eine Substanz, die, wie Ofner[2] feststellen konnte, Benzylidenbenzylphenylhydrazon war, das auch als ständige Verunreinigung jedes älteren Präparates der Base nachgewiesen worden ist.

Vor kurzer Zeit hat die genannte Verunreinigung zu Irrtümern Anlaß gegeben. K. Michaelis[3] hat, wie Goldschmiedt[4] zu zeigen in der Lage war, bei Versuchen, die mit *as*-Benzylphenylhydrazin als einem der reagierenden Bestandteile ausgeführt worden waren, das Benzylidenbenzylphenylhydrazon als Reaktionsprodukt (Triazan) angesehen. Michaelis glaubte nun bei der Bildungsweise seines »Triazans« durch Erhitzen von *as*-Benzylphenylhydrazin und Harnstoff ein Benzylphenylsemicarbazid als Zwischenprodukt annehmen zu müssen und versuchte, diesen Körper auf eine andere Weise darzustellen, wobei er im Prinzip nach der von O. Widman[5] für Phenylsemicarbazid angegebenen

---

1 Gaz. chim. Ital., *27*, II, 242 (1897).

2 Monatshefte für Chemie, *25*, 593 (1904).

3 Berl. Ber., *41*, 1427 (1908).

4 Berl. Ber., *41*, 1862 (1908).

5 Berl. Ber., *26*, 2613 (1893).

Methode arbeitete. Sein Reaktionsprodukt zeigte aber einen um 36 bis 37° tieferen Schmelzpunkt als das von mir gleichzeitig, aber aus frisch gereinigtem, hydrazonfreiem *as*-Benzylphenylhydrazin dargestellte Präparat. Ferner gibt Michaelis an, daß er beim Erhitzen von äquimolekularen Mengen von Benzylphenylsemicarbazid mit freiem *as*-Benzylphenylhydrazin Dibenzyldiphenyldiaminobiuret erhalten hat; nach meinen Beobachtungen resultiert aber auf diese Weise das Dibenzyldiphenylcarbazid. Ich sah mich infolge Erscheinens der Arbeit Michaelis' genötigt, bereits vor einiger Zeit, als meine Untersuchungen noch nicht abgeschlossen waren, eine kurze vorläufige Mitteilung[1] zu publizieren. Ich habe daselbst nach Tunlichkeit die Differenzen zwischen den von Michaelis und mir gemachten Beobachtungen bezüglich der Benzylphenylhydrazin-Harnstoff- und Benzylphenylsemicarbazidschmelze aufgeklärt. Im nachstehenden gebe ich nun einen ausführlichen Bericht über meine Untersuchungen, die teilweise eine Fortsetzung der Ofner'schen Studien über das *as*-Benzylphenylhydrazin sind.

Einwirkung von *as*-Benzylphenylhydrazin und *as*-Methylphenylhydrazin auf Harnstoff bei 170 bis 180°.

Benzylphenylsemicarbazid.

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N.NH.CO.NH_2$$

Zur Darstellung des Benzylphenylsemicarbazids wurde so vorgegangen, daß man 1 Molekül Harnstoff mit 1 Molekül frisch bereitetem,[2] nach Ofner von Benzylidenbenzylphenylhydrazon befreitem *as*-Benzylphenylhydrazin

---

[1] Berl. Ber., *41*, 1865 (1908).

[2] Um das *as*-Benzylphenylhydrazin darzustellen, wendete ich immer die von Ofner modifizierte Methode Minunni's an. Hierbei werden 2 Moleküle Phenylhydrazin mit 1 Molekül Benzylchlorid 4 Stunden im Ölbade auf 115 bis 120° erhitzt. Zwei von mir ausgeführte Versuche zeigten, daß das Erhitzen im Ölbade nicht nur nicht nötig ist, sondern für die Ausbeute von *as*-Benzylphenylhydrazin geradezu nachteilig ist. Mischt man nämlich Phenylhydrazin mit Benzylchlorid, so steigt die Temperatur bis auf 175°, wobei die beiden

mehrere Stunden auf 170 bis 180° im Ölbad erhitzte. Anfangs bestand die Schmelze aus zwei Schichten, der unteren, geschmolzenem Harnstoff, der oberen, Benzylphenylhydrazin; unter Ammoniakentwicklung reagierten diese Körper folgendermaßen:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N.NH_2 + NH_2.CO.NH_2 =$$

$$= \begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N.NH.CO.NH_2 + NH_3.$$

Für den schnelleren Verlauf dieser Reaktion ist es von Vorteil, die Berührungsfläche beider Schichten möglichst zu vergrößern; zu diesem Zwecke arbeitet man in einem kleinen Erlmeyerkolben und befördert durch häufiges Umschütteln oder Rühren die Reaktion. Die untere Schichte — geschmolzener Harnstoff — wird allmählich kleiner und verschwindet nach ungefähr sechsstündigem Erhitzen vollends. Gleichzeitig hört auch die Ammoniakentwicklung auf; die Reaktion ist mithin beendet. Man läßt nun erkalten. Die Schmelze erstarrt zu einer gelben glasigen Masse, die man in heißem Alkohol löst und im Vakuum über Schwefelsäure stehen läßt. Nach einiger Zeit kann man die Abscheidung eines weißen Körpers beobachten, der unscharf um 120° schmilzt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol, worin diese Substanz gut löslich ist, und durch Auflösen in Chloroform und nachheriges Ausfällen mit Äther wird sie rein vom Schmelzpunkt 139/140° erhalten. Die Ausbeute betrug 75% der Theorie.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0·2199 *g* Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0·5581 *g* CO_2 und 0·1302 *g* H_2O.

Körper miteinander reagieren; die Flüssigkeit erstarrt hierbei zu einer festen Masse. Man läßt nun das Reaktionsgemisch etwas erkalten und arbeitet nach der oben erwähnten Methode weiter. Die Ausbeute an *as*-Benzylphenylhydrazin ist dann um etwa 8 bis 10% besser, als wenn man 4 Stunden im Ölbade auf 115 bis 120° erhitzt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß sich hierbei ein Teil des schon gebildeten *as*-Benzylphenylhydrazins in Benzylidenbenzylphenylhydrazon umwandelt.

Methode arbeitete. Sein Reaktionsprodukt zeigte aber einen um 36 bis 37° tieferen Schmelzpunkt als das von mir gleichzeitig, aber aus frisch gereinigtem, hydrazonfreiem *as*-Benzylphenylhydrazin dargestellte Präparat. Ferner gibt Michaelis an, daß er beim Erhitzen von äquimolekularen Mengen von Benzylphenylsemicarbazid mit freiem *as*-Benzylphenylhydrazin Dibenzyldiphenyldiaminobiuret erhalten hat; nach meinen Beobachtungen resultiert aber auf diese Weise das Dibenzyldiphenylcarbazid. Ich sah mich infolge Erscheinens der Arbeit Michaelis' genötigt, bereits vor einiger Zeit, als meine Untersuchungen noch nicht abgeschlossen waren, eine kurze vorläufige Mitteilung[1] zu publizieren. Ich habe daselbst nach Tunlichkeit die Differenzen zwischen den von Michaelis und mir gemachten Beobachtungen bezüglich der Benzylphenylhydrazin-Harnstoff- und Benzylphenylsemicarbazidschmelze aufgeklärt. Im nachstehenden gebe ich nun einen ausführlichen Bericht über meine Untersuchungen, die teilweise eine Fortsetzung der Ofner'schen Studien über das *as*-Benzylphenylhydrazin sind.

Einwirkung von *as*-Benzylphenylhydrazin und *as*-Methylphenylhydrazin auf Harnstoff bei 170 bis 180°.

Benzylphenylsemicarbazid.

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!>\!\! N.NH.CO.NH_2$$

Zur Darstellung des Benzylphenylsemicarbazids wurde so vorgegangen, daß man 1 Molekül Harnstoff mit 1 Molekül frisch bereitetem,[2] nach Ofner von Benzylidenbenzylphenylhydrazon befreitem *as*-Benzylphenylhydrazin

---

[1] Berl. Ber., *41*, 1865 (1908).

[2] Um das *as*-Benzylphenylhydrazin darzustellen, wendete ich immer die von Ofner modifizierte Methode Minunni's an. Hierbei werden 2 Moleküle Phenylhydrazin mit 1 Molekül Benzylchlorid 4 Stunden im Ölbade auf 115 bis 120° erhitzt. Zwei von mir ausgeführte Versuche zeigten, daß das Erhitzen im Ölbade nicht nur nicht nötig ist, sondern für die Ausbeute von *as*-Benzylphenylhydrazin geradezu nachteilig ist. Mischt man nämlich Phenylhydrazin mit Benzylchlorid, so steigt die Temperatur bis auf 175°, wobei die beiden

mehrere Stunden auf 170 bis 180° im Ölbad erhitzte. Anfangs bestand die Schmelze aus zwei Schichten, der unteren, geschmolzenem Harnstoff, der oberen, Benzylphenylhydrazin; unter Ammoniakentwicklung reagierten diese Körper folgendermaßen:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N.NH_2 + NH_2.CO.NH_2 = \\ = \begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N.NH.CO.NH_2 + NH_3.$$

Für den schnelleren Verlauf dieser Reaktion ist es von Vorteil, die Berührungsfläche beider Schichten möglichst zu vergrößern; zu diesem Zwecke arbeitet man in einem kleinen Erlmeyerkolben und befördert durch häufiges Umschütteln oder Rühren die Reaktion. Die untere Schichte — geschmolzener Harnstoff — wird allmählich kleiner und verschwindet nach ungefähr sechsstündigem Erhitzen vollends. Gleichzeitig hört auch die Ammoniakentwicklung auf; die Reaktion ist mithin beendet. Man läßt nun erkalten. Die Schmelze erstarrt zu einer gelben glasigen Masse, die man in heißem Alkohol löst und im Vakuum über Schwefelsäure stehen läßt. Nach einiger Zeit kann man die Abscheidung eines weißen Körpers beobachten, der unscharf um 120° schmilzt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol, worin diese Substanz gut löslich ist, und durch Auflösen in Chloroform und nachheriges Ausfällen mit Äther wird sie rein vom Schmelzpunkt 139/140° erhalten. Die Ausbeute betrug 75% der Theorie.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0·2199 *g* Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0·5581 *g* CO_2 und 0·1302 *g* H_2O.

Körper miteinander reagieren; die Flüssigkeit erstarrt hierbei zu einer festen Masse. Man läßt nun das Reaktionsgemisch etwas erkalten und arbeitet nach der oben erwähnten Methode weiter. Die Ausbeute an *as*-Benzylphenylhydrazin ist dann um etwa 8 bis 10% besser, als wenn man 4 Stunden im Ölbade auf 115 bis 120° erhitzt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß sich hierbei ein Teil des schon gebildeten *as*-Benzylphenylhydrazins in Benzylidenbenzylphenylhydrazon umwandelt.

II. 0·2049 *g* Substanz gaben 31·7 *cm³* feuchten Stickstoffs bei $t = 20°$ und $b = 749$ *mm*.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für Benzylphenylsemicarbazid $C_{14}H_{15}ON_3$
	I	II	
C	69·2	—	69·7
H	6·6	—	6·2
N	—	17·5	17·4

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann (Siedemethode) in Chloroform ($K = 36·6$).

Versuch	Gewicht der Substanz	Gewicht des Lösungsmittels	Siedepunktserhöhung	Molekulargewicht	
				gefunden	berechnet für $C_{14}H_{15}ON_3$
1	0·1525 *g*	30·0 *g*	0·080	232	241
2	0·1980 *g*	30·0 *g*	0·090	251	

Das Benzylphenylsemicarbazid ist in heißem Äthyl- und Methylalkohol, Chloroform, Essigester, Pyridin, Aceton und Benzol leicht löslich; es löst sich gut in Toluol, etwas schwerer in Tetrachlorkohlenstoff. Die Löslichkeit in Äther ist gering; in Petroläther ist es unlöslich. Von heißem Wasser, verdünnten heißen Säuren oder Alkalien wird es, wenn auch nicht leicht, so doch immerhin merklich aufgenommen. Das Benzylphenylsemicarbazid vermag Fehling'sche Lösung auch in der Hitze nicht zu reduzieren; dagegen wird ammoniakalische Silberlösung, wenn man Benzylphenylsemicarbazid, das in verdünnter Kalilauge suspendiert ist, hinzufügt, schon bei gelinder Wärme stark reduziert (Silberspiegel). In konzentrierter Salpetersäure löst sich die Substanz mit rötlicher Farbe; mit konzentrierter Schwefelsäure und einer Spur Eisenchlorid gibt sie eine schöne himbeerrote Färbung.

Das Benzylphenylsemicarbazid wurde noch auf eine andere Weise dargestellt, indem man sich hierbei im Prinzip der

E. Fischer'schen[1] Methode bediente. Eine möglichst gesättigte wässerige Lösung von salzsaurem *as*-Benzylphenylhydrazin wurde mit einer wässerigen Lösung der berechneten Menge Kaliumcyanat versetzt und hierauf eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt.

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N.NH_2.HCl + KCON =$$

$$= \begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N.NH.CO.NH_2 + KCl.$$

Nach dem Erkalten erhält man eine krystallinische Abscheidung von Benzylphenylsemicarbazid, welches, durch die oben erwähnte Chloroform-Ätherbehandlung gereinigt, den Schmelzpunkt 139/140° zeigte und mit dem durch Schmelzen von Harnstoff mit *as*-Benzylphenylhydrazin erhaltenen Benzylphenylsemicarbazid identisch war. Die Ausbeute bei dieser Darstellung war etwas schlechter; sie betrug 60% der Theorie.

Bei dem Versuch, das Benzylphenylsemicarbazid auch nach jener Methode darzustellen, welche Jaffé[2] beim Phenylhydrazin so gute Resultate geliefert hatte und die darin besteht, daß man wässerige Harnstofflösungen mit Phenylhydrazin und Essigsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt, hierauf 3 Stunden auf, beziehungsweise im Wasserbad erhitzt, erhielt ich ein negatives Resultat. Als ich nämlich eine wässerige Harnstofflösung mit *as*-Benzylphenylhydrazin und Essigsäure — der Gehalt der Essigsäure in der Reaktionsflüssigkeit betrug ungefähr 70% — mehrere Stunden auf dem Wasserbad erwärmte, resultierte ein Körper, der nicht wie das Benzylphenylsemicarbazid bei 139/140°, sondern bei 120/1° schmolz und auch andere Eigenschaften zeigte. Die Verbrennung und der Schmelzpunkt deuteten darauf hin, daß sich Monoacetylbenzylphenylhydrazin gebildet hatte.

---

[1] Ann. d. Ch., *190*, 113 (1880).

[2] Z. f. physiolog. Ch., *22*, 536 (1895).

0·1842 *g* Substanz lieferten 0·5073 *g* CO_2 und 0·1079 *g* H_2O.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für Monoacetylbenzylphenylhydrazin $C_{15}H_{16}ON_2$
C	75·1	75·0
H	6·6	6·7

Einen weiteren Beweis, daß Monoacetylbenzylphenylhydrazin vorlag, lieferte der Vergleich mit einem nach Michaelis und Philips[1] durch Zusammenbringen einer alkoholischen Lösung des Benzylphenylhydrazins mit Essigsäureanhydrid erhaltenen Präparat; beide waren miteinander identisch.

Ich sah mich nun veranlaßt, Jaffé's Versuche mit Phenylhydrazin zu wiederholen, um den Grund aufzufinden, warum die Reaktion nicht, wie nach der festgestellten Umwandlung der wässerigen Harnstofflösungen in Ammoniumcyanat und nach den Beobachtungen Jaffé's zu erwarten war, verlauft. Bei zahlreichen Versuchen, über die ich bereits ausführlich berichtet habe,[2] erhielt ich noch mit siebenprozentiger Essigsäure bei dreistündigem Erwärmen auf dem Wasserbad Acetylphenylhydrazin, doch gelang es mir auch, die für die Bildung von Phenylsemicarbazid günstigen Bedingungen festzustellen, die ich mir nun auch beim Benzylphenylhydrazin zunutze machte. Es war aber hier hauptsächlich infolge der geringen Löslichkeit des Benzylphenylhydrazins in verdünnter Essigsäure sehr schwierig, das Semicarbazid zu erhalten. Diese Verbindung resultierte, allerdings in verhältnismäßig schlechter Ausbeute, als ich 5 *g* Harnstoff, 10 *g* *as*-Benzylphenylhydrazin, 80 cm^3 Wasser, 20 cm^3 Essigsäure und 40 cm^3 Alkohol (um das *as*-Benzylphenylhydrazin wenigstens teilweise in Lösung zu bringen), ungefähr 50 Stunden auf dem Wasserbad erwärmte. Die Flüssigkeit, in der sich auch dann noch kleine Öltröpfchen von freiem Benzylphenylhydrazin befanden, wurde heiß filtriert, dann mit Chloroform ausgeschüttelt; das in Lösung gegangene

---

[1] Ann. d. Ch., *252*, 288 (1889).

[2] Monatshefte für Chemie, *29*, 337 (1908); Z. f. physiolog. Ch., *56* (1908).

Benzylphenylsemicarbazid wurde mit Äther ausgefällt. Es war sowohl mit dem in der Harnstoff-Benzylphenylhydrazinschmelze entstandenen als auch mit jenem nach der E. Fischerschen Methode dargestellten Präparate identisch und schmolz bei 139/140°.

Diacetylbenzylphenylhydrazin.

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N.N\!<\!\!\begin{matrix} CO.CH_3 \\ CO.CH_3 \end{matrix}$$

Benzylphenylsemicarbazid wurde eine halbe Stunde mit der zehnfachen Menge an Essigsäureanhydrid gekocht. Aus der nach dem Erkalten klar gebliebenen Lösung wurde durch vorsichtiges Ausfällen mit Wasser ein weißer Körper vom Schmelzpunkt 118/9° erhalten. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol und weitere Reinigung durch Auflösen in Benzol und Fällen mit Petroläther stieg der Schmelzpunkt auf 128°. Das Essigsäureanhydrid hatte folgendermaßen auf das Benzylphenylsemicarbazid eingewirkt:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N.NH.CO.NH_2 + \begin{matrix} CH_3.CO \\ CH_3.CO \end{matrix}\!\!>\!O =$$

$$= \begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N.N\!<\!\!\begin{matrix} CO.CH_3 \\ CO.CH_3 \end{matrix} + NH_3 + CO_2.$$

0·1481 *g* Substanz ergaben 13·5 *cm³* feuchten Stickstoff bei $t = 22°$ und $b = 746\,mm$.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für Diacetylbenzylphenylhydrazin $C_{17}H_{18}O_2N_2$
N	10·2	9·9

Ich versuchte nun das Diacetylbenzylphenylhydrazin direkt aus dem *as*-Benzylphenylhydrazin darzustellen. Zu dem Zwecke wurde die freie Base eine halbe Stunde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid gekocht. Durch Ausfällen mit Wasser und Umkrystallisieren aus Alkohol wurde eine weiße Substanz erhalten, welche bei 128° schmolz. Sie war mit der aus Benzylphenylsemicarbazid und Essigsäure-

anhydrid gewonnenen identisch. Auch das Monoacetylbenzylphenylhydrazin kann man durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in das Diacetylbenzylphenylhydrazin überführen.

Diese Verbindung ist in Benzol, Alkohol, Chloroform, Essigester gut löslich, fast unlöslich in heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin. Sie zeigt mit konzentrierter Schwefelsäure und Eisenchlorid, beziehungsweise Kaliumbichromat schöne rote Farbenreaktionen.

Dibenzyldiphenylcarbazid.

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N.NH.CO.NH.N\!<\!\!\begin{matrix} CH_2.C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

Erhitzt man 1 Molekül Harnstoff mit 2 Molekülen *as*-Benzylphenylhydrazin im Ölbad auf 170 bis 180°, so bemerkt man wieder zwei Schichten, von denen die untere allmählich kleiner wird. Unter Ammoniakabspaltung spielt sich folgender Vorgang ab:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N.NH_2 \quad H_2N \\ + \qquad\qquad >CO = \\ \begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N.NH_2 \quad H_2N$$

$$= \begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N.NH.CO.NH.N\!<\!\!\begin{matrix} CH_2.C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} + 2NH_3.$$

Nach einigen Stunden hört die Ammoniakentwicklung auf; die Flüssigkeit ist inzwischen homogen geworden. Läßt man nun erkalten, so erstarrt die Schmelze zu einer gelben, harten, bernsteinartigen, klaren Masse. Diese wurde mit heißem Alkohol aufgenommen und der auskrystallisierende, durch Verunreinigungen noch gelb gefärbte Körper im Soxleth'schen Extraktionsapparat kurze Zeit mit Äther behandelt. Ein Teil ging in Lösung, während die Hauptmenge gereinigt zurückblieb. Die im Äther gelöste Substanz wurde umkrystallisiert und lieferte gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 108°; es war dies Benzylidenbenzylphenylhydrazon, das sich durch teilweise

Zersetzung des *as*-Benzylphenylhydrazins beim Erhitzen gebildet hatte; der Mischungsschmelzpunkt mit einem zum Vergleich dargestellten Präparat (Schmelzpunkt 110°) lag bei 108/9°.

Der in Äther ungelöst gebliebene Anteil schmolz zwischen 149 und 159° und wurde zwecks weiterer Reinigung mit Alkohol gekocht. Auf diese Weise gelang es, die Hauptmenge in Alkohol zu lösen. Der Rückstand, ein weißer Körper, schmolz bei 208/9°; da nur eine sehr geringe Menge hiervon vorhanden war, konnte dieser Körper nicht näher untersucht werden. Das eigentliche Reaktionsprodukt, welches im Alkohol enthalten war, wurde noch einige Male umkrystallisiert (Methylalkohol, Benzol), so daß es dann einen blendend weißen Körper lieferte, der bei 169° schmolz.

I. 0·2264 *g* Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0·6405 *g* CO_2 und 0·1364 *g* H_2O.
II. 0·2307 *g* Substanz gaben 0·6532 *g* CO_2 und 0·1325 *g* H_2O.
III. 0·2110 *g* Substanz lieferten 26·0 *cm³* feuchten Stickstoff bei $t = 19·5°$ und $b = 742$ *mm*.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für Dibenzyldiphenylcarbazid $C_{22}H_{26}ON_4$
	I	II	III	
C	77·2	77·2	—	76·8
H	6·7	6·4	—	6·2
N	—	—	13·8	13·3

Auch auf einem anderen Wege kann man das Dibenzyldiphenylcarbazid erhalten. Erhitzt man nämlich 1 Molekül Benzylphenylsemicarbazid mit 1 Molekül freiem *as*-Benzylphenylhydrazin längere Zeit bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung auf 170 bis 180°, so resultiert nach dem Erkalten wieder eine bernsteinartige Masse. Behandelt man diese in der oben erwähnten Weise, so gelangt man schließlich zu einem weißen Körper, der bei 169° schmilzt und mit dem auf die erste Weise dargestellten Dibenzyldiphenylcarbazid identisch ist. Dieser Bildungsweise liegt folgende Gleichung zugrunde:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N.NH.CO.NH_2 + H\,HN.N\!<\!\begin{matrix} CH_2.C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} =$$

$$= \begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N.NH.CO.NH.N\!<\!\begin{matrix} CH_2.C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} + NH_3.$$

Das Dibenzyldiphenylcarbazid ist in Methyl- und Äthylalkohol, Benzol, Chloroform und Toluol gut, schwer löslich in Äther; in Wasser und in Petroläther ist es unlöslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure und einer Spur Eisenchlorid zeigt es dieselbe himbeerrote Farbenreaktion wie das Benzylphenylsemicarbazid. Gegen Essigsäureanhydrid verhält sich das Dibenzyldiphenylcarbazid sehr beständig; nach halbstündigem Kochen war der Körper noch unverändert.

Dimethyldiphenylcarbazid.[1]

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N.NH.CO.NH.N\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

Diese Verbindung wurde bereits von P. Cazeneuve und Moreau[2] durch Erhitzen von Diphenylcarbonat mit *as*-Methylphenylhydrazin auf 160 bis 170° dargestellt. Nach den Angaben dieser Forscher liegt der Schmelzpunkt bei 149/150° und ist die genannte Verbindung in Wasser unlöslich, in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Nitrobenzol löslich.

Ich versuchte nun, das Dimethyldiphenylcarbazid analog dem Dibenzyldiphenylcarbazid auch aus Harnstoff und *as*-Methylphenylhydrazin darzustellen. Zu dem Zwecke erhitzte ich 1 Molekül Harnstoff mit 2 Molekülen *as*-Methylphenylhydrazin ungefähr 2 Stunden auf 170 bis 180°, wobei Ammoniakentwicklung stattfand. Nachdem dieselbe beendet war, wurde die Schmelze erkalten gelassen und dann mit heißem Alkohol aufgenommen. Es krystallisierte dann ein weißer Körper aus, der durch Lösen in Alkohol, Fällen mit Wasser und schließlich durch Umkrystallisieren aus warmem Äther rein vom

---

[1] Das Methylphenylsemicarbazid ist schon bekannt und wurde zuerst von E. Fischer (Ann. d. Ch., *190*, 164) aus salzsaurem *as*-Methylphenylhydrazin und Kaliumcyanat erhalten.

[2] Compt. rend., *129*, 1256 (1899).

Schmelzpunkt 149/150° erhalten wurde. Die Ausbeute betrug 55% der Theorie.

0·1613 *g* Substanz (bei 100° getrocknet) lieferten 30·5 *cm*³ feuchten Stickstoff bei $t = 21°$ und $b = 742$ *mm*.

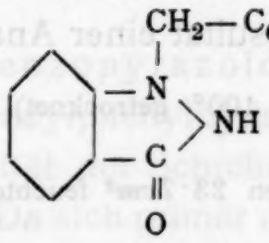
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{18}ON_4$
N	21·1	20·7

Bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse wäre außer den bereits angeführten Angaben zu erwähnen, daß das Dimethyldiphenylcarbazid in Eisessig, Pyridin und Essigester leicht löslich ist; ferner löst es sich noch in Tetrachlorkohlenstoff und Toluol; unlöslich ist es in Petroläther. Dieser vermag auch den Körper aus seinen Lösungen in Benzol oder Essigester zur Abscheidung zu bringen. Mit konzentrierter Schwefelsäure und einer Spur Eisenchlorid zeigt das Dimethyldiphenylcarbazid eine schöne rote Färbung.

Einwirkung von *as*-Benzylphenylhydrazin und *as*-Methylphenylhydrazin auf Harnstoff bei 270 bis 280°.

α-Benzylbenzopyrazolon.



Erhitzt man Harnstoff (1 Molekül) mit *as*-Benzylphenylhydrazin (1 Molekül) längere Zeit auf 170 bis 180° im Ölbad, so wird die anfangs aus zwei Schichten bestehende Schmelze unter Ammoniakentwicklung homogen; ist dies erreicht, so hört auch die Ammoniakentwicklung auf. Steigert man nun die Temperatur auf 270°, so kann man die Beobachtung machen, daß wieder Ammoniak abgespalten wird. Man behält ungefähr 2 bis 3 Minuten diese Temperatur bei, entfernt dann die Heizflamme und läßt den Kolben im Ölbad erkalten. Die gelbbraune

Schmelze, welche mit aus Harnstoff entstandener Cyanursäure durchsetzt ist, wurde mit warmem Äther aufgenommen. Der größte Teil der Masse ging in Lösung; ein kleiner Teil, die Cyanursäure, blieb ungelöst. Die Hauptmenge des Lösungsmittels wurde abdestilliert; es krystallisierte dann ein weißer Körper in feinen Nadeln aus, der zuerst bei 162 bis 164° und nach weiterer Reinigung durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Ligroin rein vom Schmelzpunkt 167/8° erhalten wurde. Derselbe Körper entsteht auch beim Erhitzen von Benzylphenylsemicarbazid auf 270°, wobei dasselbe Ammoniak abgibt. Dies ist ja auch zu erwarten, da sich beim Erhitzen von einem Molekül Harnstoff mit einem Molekül *as*-Benzylphenylhydrazin auf 170 bis 180° zuerst Benzylphenylsemicarbazid bildete, welches dann bei Steigerung der Temperatur Ammoniak abgibt.

Wie ich weiter unten darlegen werde, kommt dieser Substanz die Struktur eines α-Benzylbenzopyrazolons zu. Sie leitet sich also von jener Verbindung ab, welche E. Fischer[1] als *o*-Hydrazinobenzoesäureanhydrid bezeichnet, die aber eigentlich ein *o*-Hydrazinobenzoesäurelaktazam (Benzopyrazolon) ist. Das β-Benzylbenzopyrazolon (β-Benzyl-*o*-Hydrazinobenzoesäureanhydrid) ist bereits bekannt, wurde von E. Fischer und R. Blochmann[2] aus der β-Benzyl-*o*-Hydrazinobenzoesäure erhalten.

Nachstehend das Resultat einer Analyse:

I. 0·1913 *g* Substanz (bei 100° getrocknet) lieferten 0·5240 *g* CO_2 und 0·0930 *g* H_2O.

II. 0·2148 *g* Substanz gaben 23·7 *cm*³ feuchten Stickstoff bei $t = 18°$ und $b = 753$ *mm*.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für α-Benzylbenzopyrazolon $C_{14}H_{12}ON_2$
	I	II	
C	74·7	—	75·0
H	5·5	—	5·4
N	—	12·6	12·5

[1] Berl. Ber., *13*, 680 (1880).

[2] Berl. Ber., *35*, 2317 (1902).

Molekulargewichtsbestimmungen nach Beckmann (Siedemethode).

I. In Eisessig, $K = 25 \cdot 3$.

Versuch	Gewicht der Substanz	Gewicht des Lösungsmittels	Siedepunktserhöhung	Molekulargewicht gefunden	Molekulargewicht berechnet für $C_{14}H_{12}ON_2$
1	0·2285 *g*	25·4 *g*	0·120	190	224
2	0·1687 *g*	25·4 *g*	0·085	193	

II. In Chloroform, $K = 36 \cdot 6$.

Versuch	Gewicht der Substanz	Gewicht des Lösungsmittels	Siedepunktserhöhung	Molekulargewicht gefunden	Molekulargewicht berechnet für $C_{14}H_{12}ON_2$
1	0·1970 *g*	30·0 *g*	0·100	232	224
2	0·1822 *g*	30·0 *g*	0·075	255	

Das Molekulargewicht konnte auch durch Titration der Substanz in alkoholischer Lösung mit $^n/_{10}$-Kalilauge bei Anwendung von Phenolphtalein als Indikator kontrolliert werden.

Für 0·1116 *g* Substanz wurden 5·0 cm^3 $^n/_{10}$-Kalilauge verbraucht; dies entspricht dem Molekulargewicht 223; berechnet 224.

Das α-Benzylbenzopyrazolon entsteht auch, wenn man 2 Moleküle *as*-Benzylphenylhydrazin mit 1 Molekül Harnstoff bis zur Homogenität der Schichten auf 170 bis 180° und dann auf 270° erhitzt. Da sich primär das Dibenzyldiphenylcarbazid bildet, so war zu erwarten, daß diese Verbindung, für sich auf 270° erhitzt, das α-Benzylbenzopyrazolon liefern müßte. Die Annahme fand ich auch durch einen Versuch bestätigt.

0·2036 *g* Substanz lieferten 0·5629 *g* CO_2 und 0·1038 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{12}ON_2$
C	75·4	75·0
H	5·7	5·4

Diese Bildungsweise des α-Benzylbenzopyrazolons ist auf folgenden Vorgang zurückzuführen:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N.NH.CO.NH.N\!<\!\begin{matrix} CH_2.C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} =$$

$$= C_6H_4\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ N \\ CO \end{matrix}\!>\!NH + \begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N.NH_2.$$

Es entsteht also neben dem α-Benzylbenzopyrazolon noch *as*-Benzylphenylhydrazin, das sich bei der hohen Temperatur größtenteils in Benzylidenbenzylphenylhydrazon verwandelt. Das letztere konnte durch Vergleich mit einem bereits vorhandenen Präparat identifiziert werden. Infolge der Bildung des Benzylidenbenzylphenylhydrazons ist dann das erhaltene Präparat nicht so rein wie bei der Darstellung aus äquimolekularen Mengen von Harnstoff und der freien Base, beziehungsweise aus Benzylphenylsemicarbazid.

Es wurde auch ein Versuch ausgeführt, bei welchem 2 Moleküle Harnstoff mit 1 Molekül *as*-Benzylphenylhydrazin zuerst auf 170 bis 180° und hierauf auf 270° erhitzt wurden. Es hatte sich wieder α-Benzylbenzopyrazolon gebildet; daneben war noch aus dem Harnstoff Cyanursäure entstanden.

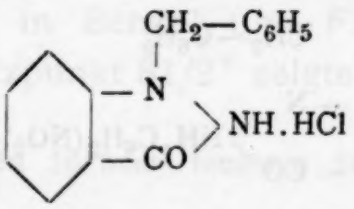
Was nun die Ausbeuten anbelangt, so wäre zu bemerken, daß es am vorteilhaftesten ist, äquimolekulare Mengen von Harnstoff und *as*-Benzylphenylhydrazin mit einem geringen Überschuß des ersteren in Reaktion zu bringen. Man erhält dann 45 bis 50% Theorie. Bei Anwendung eines großen Überschusses des einen oder des anderen der reagierenden Bestandteile treten dann noch störende Nebenprodukte auf. Die Ausbeute bleibt aber, bezogen auf 1 Molekül Harnstoff und 1 Molekül Benzylphenylhydrazin, ungefähr dieselbe.

Das α-Benzylbenzopyrazolon ist ein weißer, sehr beständiger Körper, der übereinstimmend mit den Angaben E. Fischer's[1] über das innere Anhydrid der *o*-Hydrazino-

[1] Ann. d. Ch., *212*, 333 (1882).

benzoesäure (Benzopyrazolon) sowohl basische als auch saure Eigenschaften zeigt. Er ist einerseits befähigt ein salzsaures Salz zu bilden, andrerseits besitzt er ein mit Kalilauge titrierbares saures Imidwasserstoffion. Die Substanz ist in heißem Benzol, Alkohol, Nitrobenzol, Chloroform, Pyridin, Essigester leicht löslich; ferner löst sie sich gut in warmem Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Toluol und in heißem Eisessig. Unlöslich ist das α-Benzylbenzopyrazolon in Petroläther; mittels desselben kann es aus seinen Lösungen in Benzol, Toluol, Chloroform und Essigester ausgefällt werden. In heißem Wasser und heißen verdünnten Säuren löst sich diese Verbindung merklich auf; in verdünnten Alkalien geht es schon in der Kälte leicht in Lösung und fällt auf Säurezusatz dann wieder aus. Versetzt man eine ammoniakalische Lösung des α-Benzylbenzopyrazolons mit einer schwach ammoniakalischen Silberlösung, so erhält man einen flockigen Niederschlag. Beim Erwärmen wird diese Abscheidung krystallinisch; auf Zusatz von etwas Ammoniak geht dieselbe wieder in Lösung. Nach weiterem Erwärmen tritt deutliche Reduktion ein, welche durch einen geringen Zusatz an Kalilauge gefördert wird. Fehling'sche Lösung vermag das α-Benzylbenzopyrazolon nicht zu reduzieren.

Salzsaures α-Benzylbenzopyrazolon.



In warmer konzentrierter Salzsäure ist das α-Benzylbenzopyrazolon leicht löslich. Beim Erkalten krystallisiert dann ein weißer Körper, das salzsaure Salz, aus. Dasselbe kann man auch auf die Weise erhalten, daß man das α-Benzylbenzopyrazolon in trockenem Äther löst und hierauf getrocknetes Chlorwasserstoffgas einleitet. Hierbei trübt sich die Flüssigkeit und es scheiden sich feine Öltröpfchen ab. Dieselben werden durch bloßes Reiben mit einem Glasstab zum Krystallisieren gebracht. Die krystallinische Substanz wurde abgesaugt und mit trockenem Äther nachgewaschen. Ein Teil wurde zur

Vornahme der Chlorbestimmung in Wasser suspendiert und vorsichtig mit Salpetersäure zerlegt.

0·3012 *g* Substanz (lufttrocken) lieferten 0·1637 AgCl.

In 100 Teilen:

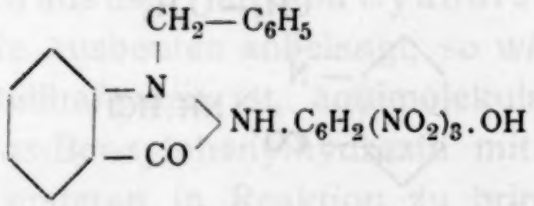
	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{12}ON_2.HCl$
Cl.....	13·3	13·5

Das salzsaure Salz wird leicht hydrolisiert. Erwärmt man dasselbe kurze Zeit mit Wasser, so gibt es Salzsäure ab und man erhält wieder α-Benzylbenzopyrazolon.

Fügt man zu einer heißen salzsauren Lösung des Salzes Platinchlorid hinzu, so scheiden sich gelbe Krystalle des platinchlorwasserstoffsauren Salzes aus. Beim Erhitzen im Kapillarrohr schmilzt dasselbe unter Zersetzung bei 134 bis 138°. Sublimat bewirkt weder in alkoholischer noch in salzsaurer Lösung eine Abscheidung.

Da das salzsaure Salz beim Erwärmen leicht Chlorwasserstoff abspaltet, ist sein Schmelzpunkt nicht scharf. Er liegt in der Nähe jenes des α-Benzylbenzopyrazolons (167°); seine Lage wird sehr von der Schnelligkeit des Erwärmens beeinflußt.

α-Benzylbenzopyrazolonpikrat.



Um die genannte Verbindung zu erhalten, wurde eine alkoholische gesättigte Lösung des α-Benzylbenzopyrazolons mit einer alkoholischen gesättigten Pikrinsäurelösung siedend heiß zusammengebracht. Die Flüssigkeit färbte sich braunrot. Nach einiger Zeit schieden sich gelbe Krystalle ab. Dieselben wurden abgesaugt und durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Äthylalkohol gereinigt. Das Pikrat schmilzt bei 154/5° unter Zersetzung; bei 150° färbt es sich schon dunkler. Bei stärkerem Erhitzen verpufft es unter Feuererscheinung. Es ist in Alkohol gut löslich und krystallisiert aus dem genannten

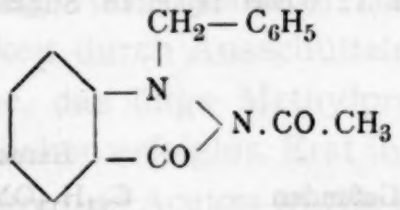
Lösungsmittel in dunkelgelben großen Tafeln. Das Pikrat löst sich ferner gut in Essigester, schwerer in Benzol und Äther, sehr schwer in Wasser und Petroläther.

0·1802 *g* Substanz (bei 100° getrocknet) lieferten 25·7 *cm³* feuchten Stickstoff bei $t = 23°$ und $b = 746\,mm$.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{12}ON_2.C_6H_2(HO_2)_3OH$
N	15·9	15·5

α-Benzyl-β-Acetylbenzopyrazolon.



Das α-Benzylbenzopyrazolon wurde drei Viertelstunden mit der acht- bis zehnfachen Menge an Essigsäureanhydrid gekocht. Nach dem Erkalten wurde vorsichtig mit Wasser verdünnt. Auf diese Weise erhält man eine krystallinische Abscheidung, die, durch Umkrystallisieren aus Alkohol, ferner durch Lösen in Benzol und Fällen mit Petroläther gereinigt, den Schmelzpunkt 81/2° zeigte.

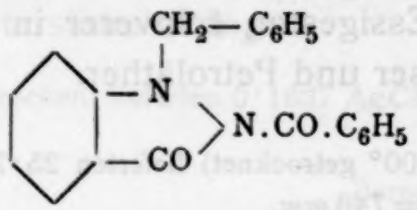
0·1710 *g* Substanz lieferten 16·5 *cm³* feuchten Stickstoff bei $t = 23°$ und $b = 737\,mm$.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{11}ON_2.CO.CH_3$
N	10·6	10·5

Das α-Benzyl-β-Acetylbenzopyrazolon löst sich gut in Essigester, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Äthyl- und Methylalkohol, Toluol, schwerer in Äther und ist unlöslich in Petroläther. Aus Alkohol krystallisiert es in schönen, großen, sechsseitigen Tafeln, manchmal auch in Prismen.

α-Benzyl-β-Benzoylbenzopyrazolon.



Die Benzoylierung des α-Benzylbenzopyrazolons wurde nach der Skraup'schen Methode[1] ausgeführt. Es schied sich aus der stark alkalischen Lösung zuerst ein Öl ab, welches nach längerem Stehen krystallinisch erstarrte. Das Benzoylderivat wurde durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol, aus welchem es sich in langen, breiten, glasglänzenden Nadeln abscheidet, gereinigt und zeigte den Schmelzpunkt 82°.

0·1652 *g* Substanz gaben 12·9 *cm*³ feuchten Stickstoff bei $t = 25°$ und $b = 745\,mm$.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{11}ON_2.CO.C_6H_5$
N	8·7	8·5

Die Benzoylbestimmung wurde durch Verseifung und direkte Titration nach den Angaben Vongerichten's[2] ausgeführt. Die Substanz wurde in wenig Methylalkohol gelöst und mit überschüssiger $^n/_2$-Kalilauge 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit $^n/_{10}$-Salzsäure zurücktitriert.[3]

0·3519 *g* Substanz erforderten 22·6 *cm*³ $^n/_{10}$-Kalilauge.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{11}ON_2.CO.C_6H_5$
$C_6H_5.CO$....	33·4	32·0

---

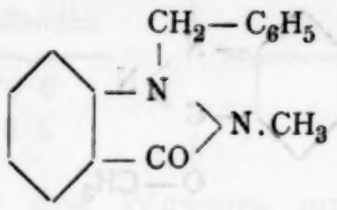
[1] Monatshefte für Chemie, *10*, 390 (1891).

[2] Ann. d. Chem., *294*, 215 (1896).

[3] Bei der Berechnung ist der Umstand in Betracht zu ziehen, daß für 1 Molekül des Benzoylderivates 2 Moleküle Kalilauge verbraucht werden, da sowohl der Benzoylrest als auch das bei der Verseifung entstehende α-Benzylbenzopyrazolon zur Neutralisation je 1 Molekül Kalilauge benötigt.

Das α-Benzyl-β-Benzoylbenzopyrazolon ist in Äther, Benzol, Alkohol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff gut löslich, schwer löslich in Petroläther.

α-Benzyl-β-Methylbenzopyrazolon.



Wird eine Lösung des α-Benzylbenzopyrazolons in überschüssiger Kalilauge mit Dimethylsulfat geschüttelt, so erhält man eine ölige Abscheidung; auch nach längerem Stehen zeigte sich keinerlei Bildung von Krystallen. Das Öl wurde von der alkalischen Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Äther getrennt. Zahlreiche Versuche, das ölige Methylprodukt zum Krystallisieren zu bringen, blieben erfolglos. Erst in einer Kältemischung von fester Kohlensäure und Aceton wurde Krystallisation erzielt.

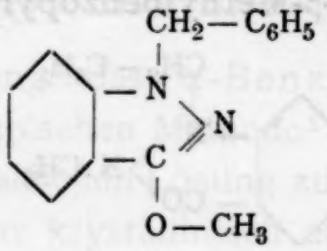
Ein Versuch, das Methylprodukt durch Übertreiben mit Wasserdampf zu reinigen, zeigte folgendes: Ein geringer Teil der Verbindung ging mit den Wasserdämpfen über; der Hauptteil hatte sich im heißen Wasser gelöst und krystallisierte nach dem Erkalten in seidenartigen, langen, weißen Fäden aus. Ein ähnliches Verhalten hat Hans Meyer[1] beim Chelidamsäurediäthylester beobachtet. Die genannte wasserfreie Verbindung erstarrte selbst beim Abkühlen auf —20° noch nicht; erst beim Übergießen des Sirups mit Wasser krystallisierte die Masse bereits nach kurzem Umrühren mit einem Molekül Wasser. Auch das von mir erhaltene α-Benzyl-β-Methylbenzopyrazolon krystallisiert mit einem Molekül Krystallwasser. Bei der Abgabe des Krystallwassers zeigte diese Methylverbindung dasselbe Bild wie der bereits erwähnte Chelidamsäurediäthylester. J. U. Lerch[2] hat die Beobachtung gemacht, daß die Krystalle des Chelidamsäurediäthylesters beim Trocknen im Vakuum zuerst weich und gummiartig

[1] Monatshefte für Chemie, *24*, 204 (1903).

[2] Ebenda, *5*, 388 (1884).

werden; nach längerem Trocknen verlieren sie wieder das gummiartige Aussehen und werden fest, weiß, emailartig.

Die Methoxylbestimmung mußte über das mögliche Vorliegen einer tautomeren Form



Aufschluß geben. Es zeigte sich nun, daß hierbei nur eine geringe Menge Jodsilber abgeschieden wurde, was mit den von Guido Goldschmiedt[1] bezüglich des Verhaltens von Alkyl am Stickstoff gemachten Beobachtungen übereinstimmt; keinesfalls hatte man es aber mit einem Sauerstoffmethyläther zu tun.

Die hierauf nach Herzig und Meyer ausgeführte Methylimidbestimmung lieferte ein überraschendes Resultat; es wurde viel mehr Jodsilber erhalten als der vorhandenen Methylmenge entsprach. Da es ausgeschlossen war, daß das α-Benzylbenzopyrazolon ein Dimethylprodukt liefern konnte und die dargestellte Verbindung rein zur Analyse verwendet worden war, lag die Annahme nahe, daß das Benzyl in Form von Benzyljodid abgespalten und trotz seines hohen Siedepunktes durch den Methylimidapparat bis in die alkoholische Silbernitratlösung gelangt war, woselbst es das Plus an Jodsilber hervorgerufen hatte. Für diese Annahme sprach auch der charakteristische, zu Tränen reizende Geruch der Benzylhalogenverbindungen, welcher im ganzen Apparat stark wahrnehmbar war. Einen weiteren Beweis lieferte auch eine mit dem nicht methylierten α-Benzylbenzopyrazolon ausgeführte Alkyl-am-Stickstoffbestimmung. Diese Verbindung ergab ungefähr 33% ihres Benzylgehaltes in Form von Jodsilber. Dieser Umstand, daß bei benzylhaltigen Substanzen bei Vornahme der Methylimidbestimmungen Benzyljodid bis in die Silberlösung gelangen kann, wäre somit in Zukunft in Betracht zu ziehen, da dies sonst zu Irrtümern leicht Anlaß geben könnte.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *27*, 849 (1906).

Die Verbrennung, die mit der lufttrockenen (krystallwasserhaltigen) Substanz ausgeführt wurde, lieferte folgende Zahlen:

0·1808 *g* Substanz gaben 0·4682 *g* CO_2 und 0·1046 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{11}ON_2.CH_3+H_2O$
C	70·6	70·3
H	6·5	6·2

Zur Bestimmung des Wassers wurde das lufttrockene α-Benzyl-β-Methylbenzopyrazolon im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Es gibt sein ganzes Wasser ab; wie schon oben erwähnt zerfließt es hierbei anfangs, erstarrt aber dann wieder allmählich.

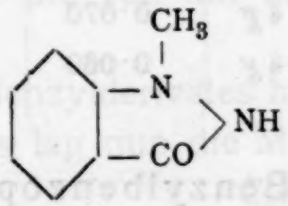
0·2738 *g* lufttrockener Substanz verloren im Vakuum über Schwefelsäure an Gewicht 0·0185 *g*.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{11}ON_2.CH_3+H_2O$
H_2O	6·8	7·0

Das α-Benzyl-β-Methylbenzopyrazolon ist in Äther, Benzol, Chloroform gut löslich, fast unlöslich in Petroläther; die wäßrigen Lösungen fluoreszieren blauviolett. Der Schmelzpunkt ist nicht scharf; er liegt zwischen 75 und 80°, während die Substanz schon um 65° herum zu erweichen beginnt.

α-Methylbenzopyrazolon.



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde analog wie bei der Gewinnung des α-Benzylbenzopyrazolons vorgegangen. Zu dem Zwecke wurden wieder äquimolekulare Mengen an Harnstoff und *as*-Methylphenylhydrazin, wobei man mit Vorteil einen geringen Überschuß an Harnstoff verwendete, zuerst auf 170 bis 180° und hierauf bis auf 270 bis 280° im

Ölbad erhitzt. Die Schmelze geriet in lebhaftes Sieden; starke Ammoniakentwicklung war bemerkbar. Nachdem man 3 bis 4 Minuten die Temperatur von 280° beibehalten hat, läßt man die Schmelze allmählich erkalten. Dann nimmt man mit warmem Äther auf, um das α-Methylbenzopyrazolon in Lösung zu bringen. Durch weitere Reinigung, die darin besteht, daß man den Körper in heißem Benzol löst und dann mit Petroläther ausfällt oder auch aus heißem Wasser umkrystallisiert, wird das α-Methylbenzopyrazolon rein vom Schmelzpunkt 153/4° erhalten.

I. 0·1760 *g* Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0·4172 *g* CO_2 und 0·0874 *g* H_2O.

II. 0·1632 *g* Substanz lieferten 27·6 *cm*³ feuchten Stickstoff bei $t = 20°$ und $b = 749$ *mm*.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_8ON_2$
	I	II	
C	64·6	—	64·8
H	5·6	—	5·4
N	—	19·2	18·9

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann (Siedemethode) in Chloroform, $K = 36·6$.

Versuch	Gewicht der Substanz	Gewicht des Lösungsmittels	Siedepunktserhöhung	Molekulargewicht	
				gefunden	berechnet für $C_8H_8ON_2$
1	0·0981 *g*	36·4 *g*	0·070	141	148
2	0·0949 *g*	36·4 *g*	0·060	149	

Ebenso wie das α-Benzylbenzopyrazolon auch durch Erhitzen von 1 Molekül Harnstoff mit 2 Molekülen *as*-Benzylphenylhydrazin, beziehungsweise von Dibenzyldiphenylcarbazid entsteht, bildet sich auch das α-Methylbenzopyrazolon, wenn man Dimethyldiphenylcarbazid auf 270 bis 280° erhitzt. Hierbei färbt sich das geschmolzene Dimethyldiphenylcarbazid etwas dunkler und beginnt zu sieden.

Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit warmem Äther aufgenommen und der aus dem Lösungsmittel auskrystallisierende Körper durch Lösen in Benzol und Fällen mit Petroläther gereinigt. Er schmolz bei 153°; der Mischungsschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat lag ebenfalls bei 153°. Bei dieser Entstehungsweise dürfte sich die Reaktion nach folgender Gleichung vollziehen:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N.NH.CO.NH.N\!<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix} =$$

$$= C_6H_4\!<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ N \\ CO \end{matrix}\!\!>\!NH + \begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N.NH_2.$$

Die Ausbeute beträgt ungefähr 45% der Theorie (bezogen auf äquimolekulare Mengen der reagierenden Bestandteile).

Das α-Methylbenzopyrazolon ist in Alkohol, Benzol, Essigsäure, Pyridin, Nitrobenzol, warmem Äther, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff und heißem Wasser löslich, unlöslich in Petroläther. Derselbe vermag die Substanz aus ihren Essigester-, Benzol- und Toluollösungen zu fällen.

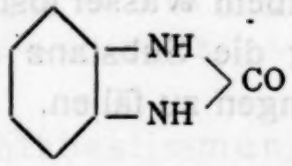
Nachdem ich nun das Tatsachenmaterial angeführt habe, möchte ich auch über die Art und Weise der Konstitutionsermittlung der durch Einwirkung der sekundären *as*-Hydrazine auf Harnstoff bei 270 bis 280° entstandenen Substanzen Aufschluß geben und für die von mir aufgestellte Struktur den Beweis erbringen.

Die Analyse des Benzylderivates hatte die Molekularformel $C_{14}H_{12}ON_2$ ergeben. Es lag nun die Möglichkeit vor, daß sich eine Verbindung von der Struktur $\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N{-}N{-}C{=}O$ gebildet haben könnte. Dieser Formel widersprach aber der hohe Schmelzpunkt, ferner die Beständigkeit gegen Säuren und Alkalien; außerdem konnte auch ein derartiger Körper kein Acetyl-, Benzoyl- oder Methylderivat liefern.

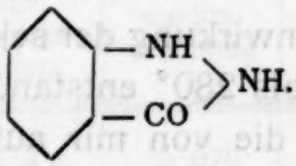
Pinner[1] hatte bereits beim Phenylsemicarbazid die Beobachtung gemacht, daß dasselbe bei längerem Erhitzen Ammoniak abgibt, wobei zwei Moleküle des Phenylsemicarbazids unter Ringschluß zusammentreten. Für diesen Körper, der noch auf andere Weise von Heller,[2] Rupe und Labhardt[3] dargestellt worden ist, hat M. Busch[4] die Konstitution eines 1-Phenyl-4-anilidourazols aufgestellt.

Es fragte sich nun, ob dem aus Benzylphenylsemicarbazid entstandenen Körper eine derartige Struktur zugeschrieben werden konnte. Diese Frage mußte aber verneinend beantwortet werden, da es unmöglich ist, daß ein sekundäres *as*-Hydrazin ein Anilidourazol bilden kann. Gegen diese Konstitution sprachen vor allem aber auch die Molekulargewichtsbestimmungen, welche zeigten, daß kein Doppelmolekül vorlag.

Da dieser Körper aus dem Benzylphenylsemicarbazid durch Abspaltung von Ammoniak entstanden war, blieben noch zwei Möglichkeiten. Entweder war er ein Abkömmling des *o*-Phenylenharnstoffs



oder ein Derivat des inneren Anhydrids der *o*-Hydrazinobenzoesäure, des Benzopyrazolons



War das erstere der Fall, so mußte das Methylderivat des Benzyl-*o*-Phenylenharnstoffs, wegen der Symmetrie der Formel, identisch sein mit dem Benzylderivat des Methyl-*o*-Phenylenharnstoffs. Um dies festzustellen, wurde der

---

[1] Berl. Ber., *21*, 1219 und 2330 (1888).
[2] Ann. d. Ch., *263*, 282 (1891).
[3] Berl. Ber., *32*, 16 (1899).
[4] Vgl. Chem. Zentralbl., 1901/I. 933.

aus dem *as*-Methylphenylhydrazin entstandene Körper benzyliert; auf diese Weise resultierte ein Öl, welches auch in einer Kältemischung von fester Kohlensäure und Aceton nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte, während das Methylderivat des aus dem *as*-Benzylphenylhydrazin gewonnenen Körpers Krystalle geliefert hatte; auch Impfen des Öls mit denselben blieb erfolglos. Ferner war diese Formel auch deswegen auszuschließen, da ein Monomethylphenylenharnstoff bereits von Pinnow und Saemann[1] dargestellt worden war, der bei 192° schmolz, also einen um 38° höheren Schmelzpunkt und auch andere Löslichkeitsverhältnisse zeigte, als sie der von mir erhaltene Körper aufwies.

Es blieb also noch die zweite Möglichkeit, daß die Substanz ein Abkömmling des Benzopyrazolons (*o*-Hydrazinobenzoesäureanhydrid) sei. Es wurde nun nach den Angaben Emil Fischer's[2] durch Diazotierung und nachherige Reduktion der Anthranilsäure die *o*-Hydrazinobenzoesäure und dann durch Erhitzen[3] derselben das Benzopyrazolon dargestellt. Dasselbe wurde in Methylalkohol gelöst, hierauf mit einem Molekül frisch bereiteten Natriummethylates und einem Molekül Benzylchlorid 2 bis $2^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade mit angesetztem Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde ein Teil des Methylalkohols abdestilliert und aus der Lösung durch Ausfällen mit Wasser ein durch Verunreinigungen noch braun gefärbter Körper erhalten. Derselbe wurde durch Umkrystallisieren aus warmem Äther und des weiteren durch Lösen in heißem Benzol und Ausfällen mit Petroläther gereinigt. Er schmolz bei 167°; der Mischungsschmelzpunkt mit dem in der Benzylphenylhydrazinharnstoffschmelze bei 270° entstandenen Körper (Schmelzpunkt 167/8°) lag bei 167°; die beiden Substanzen waren also identisch. Die Ausbeute des so erhaltenen α-Benzylbenzopyrazolons betrug ungefähr 35% der Theorie.

0·1269 *g* Substanz gaben 14·4 cm^3 feuchten Stickstoff bei $t = 18°$ und $b = 740\,mm$.

---

[1] Berl. Ber., *32*, 2189 (1899).

[2] Berl. Ber., *13*, 680 (1880).

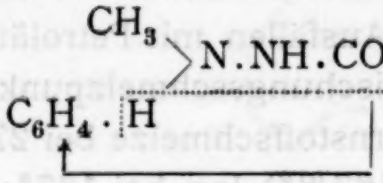
[3] Ann. d. Ch., *212*, 333 (1882)

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{12}ON_2$
N	12·8	12·5

Um auch auf analoge Weise das α-Methylbenzopyrazolon zu erhalten, wurde ein Molekül des Benzopyrazolons in einem Molekül Kalilauge gelöst und hierauf allmählich ein Molekül Dimethylsulfat unter Schütteln hinzugefügt. Es schieden sich kleine Öltröpfchen ab, welche dann durch Ausschütteln der alkalischen Lösung mit Chloroform entfernt wurden; es war dies das Dimethylbenzopyrazolon. Hierauf wurde die Lösung angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt; es ging das Monomethylprodukt in Lösung. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus warmem Äther und heißem Wasser wurde es gereinigt; der Schmelzpunkt stieg bis 151°; der Mischungsschmelzpunkt mit dem bei 153/4° schmelzenden durch Erhitzen von *as*-Methylphenylhydrazin und Harnstoff auf 270 bis 280° erhaltenen Körper lag bei 152/3°. Auch der mikroskopische Vergleich der beiden Präparate, die beim Auskrystallisieren aus Äther breite quadratische Tafeln zeigten, bestätigte ihre Identität. Die Ausbeute des auf diese Weise dargestellten α-Methylbenzopyrazolons war sehr gering.

Es hatte sich also auf folgende Weise beim Erhitzen des Methylphenylsemicarbazids das α-Methylbenzopyrazolon gebildet:



Zusammenfassung.

Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von *as*-Benzylphenylhydrazin und Harnstoff auf 170 bis 180° erhält man das bei 139/40° schmelzende Benzylphenylsemicarbazid, welches beim Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid Diacetylbenzylphenylhydrazin (Schmelzpunkt 128°) liefert. Das Benzylphenylsemicarbazid konnte auch

noch nach der Fischer'schen und nach der Jaffé'schen Methode dargestellt werden.

Bei Anwendung von zwei Molekülen der Base und einem Molekül Harnstoff resultiert bei 170 bis 180° Dibenzyldiphenylcarbazid, beziehungsweise Dimethyldiphenylcarbazid. Das erstere schmilzt bei 169°, das letztere, welches schon früher von Cazeneuve und Moreau auf andere Weise erhalten worden war, bei 149/50°.

Erhitzt man Harnstoff mit einem sekundären *as*-Hydrazin auf 270 bis 280°, so erhält man, unabhängig von den angewendeten Mengenverhältnissen der reagierenden Bestandteile, α-substituierte Benzopyrazolone (innere Anhydryde der *o*-Hydrazinobenzoesäure) in einer Ausbeute von 45 bis 50% der Theorie. Auf diese Weise wurden das bei 167/8° schmelzende α-Benzylbenzopyrazolon mit seinen Derivaten (salzsaures Salz, Pikrat, Acetyl-, Benzoyl- und Methylprodukt) und das α-Methylbenzopyrazolon (Schmelzpunkt 153/4°) dargestellt. Die Struktur dieser Substanzen konnte durch ihre synthetischen Bildungsweisen bewiesen werden.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Professoren Dr. Guido Goldschmiedt und Dr. Hans Meyer, nicht nur für die Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit, sondern auch für das während meiner Studienzeit mir entgegengebrachte Wohlwollen den herzlichsten Dank auszusprechen.

Über Salze des Guanidins, Dicyandiamids und Melamins mit Farbsäuren

von

Leopold Radlberger.

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1908.)

In einer unlängst erschienenen Arbeit von W. Suida über »Die Ursachen der Färbung animalischer Fasern«[1] beschäftigt sich der Verfasser mit dem Fällungsvermögen bekannter Spaltungsprodukte von Eiweißkörpern mit Farbsäuren einerseits, mit Farbbasen andrerseits. Die entstandenen Produkte sind schwerlösliche Verbindungen, die gut krystallisieren. Auf Anregung des Herrn Prof. Dr. W. Suida stellte ich mir die Aufgabe, die Fällungsprodukte von Guanidin, Dicyandiamid und Melamin mit Farbsäuren einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen sowohl in bezug auf das stöchiometrische Verhältnis, nach dem sie zusammengesetzt sind, als auch auf ihre besonderen Eigenschaften und in weiterer Folge hinsichtlich ihrer Krystallisation.

Die zu den Versuchen benutzten Materialien.

Die von mir verwendeten Basen waren Guanidin in Form seines Carbonats, Dicyandiamid und im Laboratorium hergestelltes Melamin. Die Farbsäuren stellte ich selbst aus den Farbsalzen der B. A. S. F. her. Zur Untersuchung verwendete

---

[1] Hoppe-Seiler's Zeitschrift für physiologische Chemie, Bd. 50, Heft 2 und 3.

ich Krystallponceau-, Ponceau 2 *G*-, Chromotrop 2 *R*-, Orange IV-, Orange II-Farbsäure.

a) Krystallponceaufarbsäure $C_{20}H_{14}N_2S_2O_7$. Zu ihrer Herstellung verwendete ich das in rotgoldglänzenden Blättchen krystallisierende Farbsalz. Da dasselbe äußerst leicht und noch leichter die Säure in Wasser löslich ist, muß man in sehr konzentrierter Lösung arbeiten. Die Säure erhält man durch Fällen mit konzentrierter Salzsäure aus der Farbsalzlösung und nachherigem öfteren Waschen mit verdünnter Salzsäure. Die Säure wird abgesaugt, gesammelt und zur Entfernung von Salzsäure auf dem Wasserbad und nachher im Trockenschrank bei 100° C. getrocknet. Da die Säure sehr hygroskopisch ist, muß man bei der Behandlung für die Analyse vorsichtig vorgehen. Dieses Produkt gab bei nochmaligem Trocknen im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure folgende Resultate:

0·2361 *g* Substanz gaben 0·4503 *g* CO_2 und 0·0664 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{20}H_{14}N_2S_2O_7$	Gefunden
C	52·40	52·05
H	3·06	3·13

b) Ponceau 2 *G*-Farbsäure $C_{16}H_{12}N_2S_2O_7$. Um diese Säure zu gewinnen, muß man, da sie in Wasser noch löslicher ist als die sub *a* besprochene, zunächst das Bariumsalz herstellen. Man versetzt eine konzentrierte Lösung des Farbsalzes mit der berechneten Menge Bariumchlorid, filtriert ab und reinigt das entstandene Bariumsalz durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser. Dieses so hergestellte Bariumsalz versetzt man nach vorangegangener Bariumbestimmung mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure und läßt in der Wärme stehen, bis sich das Bariumsulfat gut abgesetzt hat, worauf filtriert wird. Das Filtrat wird auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft. Hierbei ist zu erwähnen, daß es besser ist, etwas weniger Schwefelsäure als berechnet zuzusetzen und in geringen Mengen vorhandenes Bariumsalz zu belassen, da ja dieses ohnehin bei der Herstellung der später zu besprechenden Verbindungen durch Umkrystalli-

sieren eliminiert wird, während schon ein kleiner Überschuß an Schwefelsäure die Farbsäure beim Trocknen verkohlen würde. Die so erhaltene Farbsäure wurde, nachdem sie in gleicher Weise getrocknet worden war wie *a*, der Analyse unterworfen.

0·1781 *g* Substanz gaben 0·3051 *g* CO_2, 0·0527 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2S_2O_7$	Gefunden
C	47·06	46·74
H	2·94	3·29

c) Chromotrop 2*R*-Farbsäure $C_{16}H_{12}N_2S_2O_8$ wurde ganz analog der vorhergehenden Säure hergestellt. Die Analyse des über Schwefelsäure im Vakuum getrockneten Produktes ergab:

0·2063 *g* Substanz gaben 0·3403 *g* CO_2 und 0·0561 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2S_2O_8$	Gefunden
C	45·28	44·99
H	2·83	3·02

d) Die Orange IV-Farbsäure $C_{18}H_{15}N_3SO_3$ ist als Monosulfosäure weit weniger in Wasser löslich wie die vorbesprochenen Disulfosäuren. Sie kann daher durch Fällen aus der konzentrierten Farbsalzlösung mit konzentrierter Salzsäure gewonnen werden. Durch Waschen mit verdünnter Salzsäure wird sie gereinigt und zur Entfernung von Salzsäure und Wasser auf dem Wasserbad und im Trockenschrank bei 105° C. getrocknet. Das chlor- und aschefreie Produkt ergab bei der Analyse folgende Werte:

0·1420 *g* Substanz gaben bei 15° C. und 744 *mm* 14·9 cm^3 N, entsprechend 12·19% N (berechnet für $C_{18}H_{15}N_3SO_3$ 11·9% N).

e) Orange II-Farbsäure $C_{16}H_{12}N_2SO_4$ wurde ganz analog wie die vorangehende Säure hergestellt und ergab nachfolgenden Wert:

0·1621 *g* Substanz gaben bei 10° C. und 748 *mm* 11·7 cm^3 N entsprechend 8·61% N (berechnet 8·54% N).

Spezieller Teil.

In einer Anzahl von Arbeiten wurde das Fällungsvermögen von Farbsäuren und Farbbasen gegenüber gewissen Körpern von verschiedenen Gesichtspunkten aus eingehend abgehandelt. So hat z. B. E. Rötheli[1] Salze beschrieben, die er aus Glykokoll und anderen Aminosäuren mit Farbbasen erhalten hat. M. Heidenhain[2] kommt in seiner Arbeit zu dem Schlusse, daß es sich bei der Färbung animalischer Fasern um eine Salzbildung handle. Diese und andere Studien, die eine Stütze der Knecht-Suida'schen Theorie des Anfärbens animalischer Fasern bilden, ließen vermuten, daß auch die Fällung von Guanidin mit Farbsäuren auf einer Salzbildung beruhe. Da sich das Guanidin anorganischen Säuren gegenüber immer als einsäurige Base verhält, wurde vorerst das Produkt in Betracht gezogen, welches entsteht, wenn 2 Moleküle Base und 1 Molekül Krystallponceaufarbsäure in Reaktion treten.

1·57 *g* Guanidincarbonat wurden in 80 *cm*³ Wasser in der Siedehitze gelöst und sodann filtriert. Diese heiße konzentrierte Lösung wurde mit einer Lösung von 4 *g* Farbsäure in 200 *cm*³ kochenden Wassers versetzt. Hierbei trat eine ziemlich stürmische Gasentwicklung auf, die durch Substitution der Kohlensäure durch die Farbsäure ihre Erklärung findet. Beim Abkühlen der Lösung entstand ein krystallinischer Niederschlag, der nach dreimaligem Umkrystallisieren von genügender Reinheit war. Die Ausbeute ist eine gute zu nennen. Die über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum getrocknete Substanz ergab bei der Analyse Werte, die auf die Anwesenheit von 1 Molekül Krystallwasser schließen lassen.

Wasserbestimmung:

0·6180 *g* Substanz zeigten beim Trocknen bei 105° C. während 2 Stunden eine Abnahme von 0·0192 *g*, entsprechend 3·22% = 1 Molekül Wasser (berechnet 3·03%).

Analyse:

0·2198 *g* Substanz gaben 0·3590 *g* CO_2 und 0·0908 *g* H_2O.
0·1760 *g* » » 0·2843 *g* CO_2 und 0·0790 *g* H_2O.

---

[1] W. Suida's zitierte Arbeit.
[2] W. Suida's zitierte Arbeit.

0·2900 *g* Substanz gaben bei 11° C. und 751 *mm* 46·6 *cm*³ N.
0·1868 *g* » » bei 17° C. und 751 *mm* 30·4 *cm*³ N.
0·3075 *g* » » 0·2473 *g* $BaSO_4$.
0·2230 » » » 0·1796 *g* $BaSO_4$.

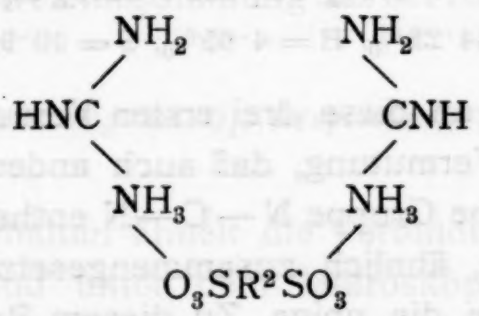
In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{22}H_{24}N_8S_2O_7 + H_2O$	Gefunden I	Gefunden II
C	44·44	44·50	44·06
H	4·40	4·90	5·00
N	18·85	19·01	18·97
S	10·77	11·09	11·10
O	21·54	—	—
	100·00		

Der Vorgang kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$C_{20}H_{14}N_2S_2O_7 + (CN_3H_5)_2H_2CO_3 = C_{22}H_{24}N_8S_2O_7 + H_2O + CO_2.$$

Durch die Analyse dieses Produktes glaube ich zur Aufstellung vorstehender Formel, respektive folgender Konstitutionsformel berechtigt zu sein, d. h. eine Verbindung annehmen zu können, die analog den Ammoniumsalzen, also unter Zugrundelegung des fünfwertigen Stickstoffs zusammengesetzt ist:



Die Analyse zeigt ferner, daß das Guanidin auch Farbsäuren gegenüber einsäurig ist, welche Erscheinung der Einsäurigkeit von Polyaminen wir ja auch z. B. beim salzsauren Rosanilin und anderen finden. Das Salz ist in Alkohol, Äther usw. unlöslich, in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leicht löslich. Das Salz schmilzt bis 200° C. nicht. Mit konzentrierter Salzsäure erfolgt fast quantitative Trennung in die beiden Komponenten. Die durch Salzsäure abgeschiedene Farbsäure unterzog ich der Analyse:

0·2782 *g* Substanz gaben 0·5317 *g* CO_2 und 0·0806 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
C	52·40	52·30
H	3·06	3·22

Unter dem Mikroskop zeigte sich das Salz in Form kleiner roter Nädelchen. Die Untersuchung wurde dahin erweitert, daß die beiden Komponenten erstens im Verhältnis von 1 Molekül Säure zu 1 Molekül Base, zweitens im Verhältnis von 2 Molekülen Säure zu 1 Molekül Base aufeinander einwirken gelassen wurden. In beiden Fällen wurden Körper erhalten, die ein dem vorherbeschriebenen ähnliches Aussehen zeigten. Die folgenden Analysen bewiesen, daß, ungeachtet der verschiedenen Bedingungen, immer derselbe Körper entsteht.

Körper *A* (1 : 1).

0·2730 *g* Substanz gaben 0·2175 *g* $BaSO_4$.
0·1486 *g* » » 0·2414 *g* CO_2 und 0·0616 *g* H_2O,

$C = 44·31\%$, $H = 4·61\%$, $S = 11\%$.

Körper *B* (2 : 1).

0·1535 *g* Substanz gaben 0·1214 *g* $BaSO_4$.
0·2961 *g* » » 0·4796 *g* CO_2 und 0·1239 *g* H_2O.

$C = 44·23\%$, $H = 4·65\%$, $S = 10·91\%$.

Anschließend an diese drei ersten Versuche kam ich auf die naheliegende Vermutung, daß auch andere Amine, welche die charakteristische Gruppe N—C—N enthalten, wie sie das Guanidin aufweist, ähnlich zusammengesetzte Verbindungen geben müssen wie die obige. Zu diesem Behufe wurde das Verhalten von Dicyandiamid gegenüber Krystallponceausäure untersucht.[1]

1·34 *g* Dicyandiamid, in 50 cm^3 heißem Wasser gelöst, wurden mit einer Lösung von 3·65 *g* Farbsäure in 200 cm^3 Wasser versetzt. Das beim Abkühlen entstandene Fällungsprodukt wurde nach dreimaligem Umkrystallisieren im Vakuum

[1] An dieser Stelle glaube ich erwähnen zu können, daß ich Salze des Dicyandiamids nirgends beschrieben gefunden habe.

über konzentrierter Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknet und der Analyse unterworfen. Auch hier konnte ein Krystallwassergehalt konstatiert werden, und zwar ergaben:

0·7345 *g* Substanz beim Trocknen bei 105° C. während 2 Stunden eine Abnahme von 0·0404 *g*, entsprechend 5·5% = 2 Moleküle Wasser (berechnet 5·44%).

Analyse:

0·1672 *g* Substanz gaben 0·2673 *g* CO_2 und 0·0638 *g* H_2O.
0·1667 *g* » » 0·1150 *g* $BaSO_4$.
0·1506 *g* » » 0·2393 *g* CO_2 und 0·0570 *g* H_2O.
0·1322 *g* » » 0·0934 *g* $BaSO_4$.
0·1763 *g* » » bei 10° C. und 744 *mm* 31·8 *cm*³ N.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{24}H_{22}N_{10}S_2O_7 + 2H_2O$	Gefunden	
C	43·50	43·60	43·33
H	3·93	4·24	4·20
N	21·15	21·32	—
S	9·67	9·52	9·74
O	21·75	21·32	—
	100·00	100·00	—

Bei einer Schwefelbestimmung des bei 105° C. getrockneten Produktes gaben:

0·3020 *g* Substanz 0·2265 *g* $BaSO_4$, entsprechend 10·34% S (berechnet 10·22% S).

In ihrem Verhalten ähnelt die Verbindung der vorbesprochenen. Auch sind unter dem Mikroskop kleine braunrote Nädelchen zu sehen. Das erhaltene Produkt ist in heißem Wasser leicht löslich, schwer hingegen in kaltem; es schmilzt nicht unzersetzt.

In den Kreis der Untersuchungen wurde auch das Melamin gezogen. Mit Krystallponceaufarbsäure in Reaktion gebracht, erhält man einen schön krystallisierenden Körper. Es wurden 3 *g* Melamin mit $5^1/_2$ *g* Farbsäure in möglichst konzentrierter, heißer, wässeriger Lösung, also wieder im Verhältnis von 1 Molekül Säure zu 2 Molekülen Base zusammengebracht.

Beim Abkühlen krystallisierten rote goldglänzende Blättchen aus. Diese Substanz ergab analysiert folgende Werte:

0·1901 *g* Substanz gaben bei 12° C. und 750 *mm* 44·6 cm^3 N.
0·2050 *g* » » bei 16° C. und 742 *mm* 49·4 cm^3 N.
0·2287 *g* » » 0·1476 *g* $BaSO_4$.
0·2302 *g* » » 0·3839 *g* CO_2 und 0·0801 *g* H_2O.
0·1892 *g* » » 0·3043 *g* CO_2 und 0·0653 *g* H_2O.
0·3145 *g* » » 0·2081 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{26}H_{26}N_{14}S_2O_7$	Gefunden	
C	43·94	43·78	43·86
H	3·66	3·73	3·84
N	27·60	27·75	27·83
S	9·01	8·90	9·13
O	15·79	—	—
	100·00		

Diese Analyse zeigt, daß auch Melamin sich Farbsäuren gegenüber als einsäurige Base verhält. (Siehe später die Verbindung des Melamins mit einer Monosulfosäure.) Was die übrigen Eigenschaften anlangt, so gilt das gleiche wie von den oben besprochenen Verbindungen.

Ein Krystallwassergehalt konnte nicht nachgewiesen werden.

Einer zweiten Gruppe von Verbindungen wurde als eine Komponente Ponceau 2 *G*-Säure zugrunde gelegt. Unter Beobachtung der schon erwähnten Versuchsanordnung wurde das Guanidin- und Dicyandiamidsalz hergestellt. Es entstanden in beiden Fällen rote Pulver. Beide Salze zeigen eine große Ähnlichkeit mit den gewöhnlichen krystallponceausauren Salzen. Sie haben, der Analyse nach zu schließen, dieselbe Konstitution. Die über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum getrockneten Substanzen gaben folgende Werte:

1. Ponceau 2 *G*-saures Guanidin = $C_{18}H_{22}N_8S_2O_7$.

0·1571 *g* Substanz gaben 0·2339 *g* CO_2 und 0·0611 *g* H_2O.
0·2491 *g* » » 0·3728 *g* CO_2 und 0·0957 *g* H_2O.

0·1871 *g* Substanz gaben bei 22° C. und 740 *mm* 35 *cm*³ N.
0·2384 *g* » » 0·2095 *g* $BaSO_4$.
0·1474 *g* » » 0·1303 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden	
C	41·06	40·61	40·82
H	4·18	4·32	4·27
N	21·29	21·09	—
S	12·17	12·12	12·19
O	21·30	21·86	—
	100·00	100·00	—

2. Ponceau 2 *G*-saures Dicyandiamid = $C_{20}H_{20}N_{10}S_2O_7$.

0·1511 *g* Substanz gaben 0·2288 *g* CO_2 und 0·0492 *g* H_2O.
0·2162 *g* » » 0·3264 *g* CO_2 und 0·0710 *g* H_2O.
0·1432 *g* » » bei 14° C. und 748 *mm* 30 *cm*³ N.
0·1808 *g* » » 0·1431 *g* $BaSO_4$.
0·1701 *g* » » bei 10° C. und 746 *mm* 35·3 *cm*³ N.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden	
C	41·67	41·29	41·18
H	3·47	3·62	3·65
N	24·30	24·52	24·60
S	11·11	10·92	—
O	19·45	19·65	—
	100·00	100·00	—

Eine weitere Gruppe umfaßt die chromotrop 2 *R*-sauren Salze des Guanidins und Dicyandiamids. Auch für sie gilt dasselbe, was von den bisher besprochenen gesagt wurde. Die Analyse der über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum getrockneten Substanzen ergab folgende Werte:

1. Chromotrop 2 *R*-saures Guanidin = $C_{18}H_{22}N_8S_2O_8$.

0·2709 *g* Substanz gaben 0·3909 *g* CO_2 und 0·1051 *g* H_2O.
0·1654 *g* » » 0·2408 *g* CO_2 und 0·0621 *g* H_2O.
0·1312 *g* » » bei 12° C. und 746 *mm* 23·2 *cm*³ N.
0·1560 *g* » » 0·1329 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden	
C	39·85	39·37	39·62
H	4·02	4·31	4·17
N	20·66	20·81	—
S	11·81	11·75	—
O	23·66	23·76	—
	100·00	100·00	—

2. Chromotrop 2 *R*-saures Dicyandiamid = $C_{20}H_{20}N_{10}S_2O_8$.

0·1271 *g* Substanz gaben 0·1870 *g* CO_2 und 0·0399 *g* H_2O.
0·1798 *g* » » 0·2652 *g* CO_2 und 0·0552 *g* H_2O.
0·1422 *g* » » bei 12° C. und 740 *mm* 28·9 *cm*³ N.
0·1279 *g* » » 0·0999 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden	
C	40·54	40·12	40·23
H	3·38	3·49	3·41
N	23·65	23·71	—
S	10·81	10·78	—
O	21·62	21·90	—
	100·00	100·00	—

Schließlich stellte ich die Guanidin- und Dicyandiamidsalze der Orange II- und Orange IV-Farbsäure und das Melaminsalz der Orange II-Farbsäure her. Unter Berücksichtigung des Verhältnisses von 1 Molekül Säure und 1 Molekül Base wurden Guanidincarbonat und Orange II-Farbsäure zusammengebracht. Aus der Lösung schieden sich gut ausgebildete, orangerote Blättchen ab, welche in heißem Wasser weniger löslich sind wie die entsprechenden Salze der Disulfosäuren. Die Analyse der Substanz lieferte Werte, die folgender empirischer Formel und somit auch der am Beginn dieser Arbeit aufgestellten allgemeinen Konstitutionsformel entsprechen.

Analyse für $C_{17}H_{17}N_5SO_4$:

0·2283 *g* Substanz gaben 0·4370 *g* CO_2 und 0·0908 *g* H_2O.
0·1568 *g* » » 0·3011 *g* CO_2 und 0·0636 *g* H_2O.
0·1832 *g* » » bei 14° C. und 750 *mm* 28·4 *cm*³ N.
0·3819 *g* » » 0·2367 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden	
C	52·71	52·20	52·37
H	4·39	4·42	4·51
N	18·09	18·21	—
S	8·27	8·50	—
O	16·54	16·67	—
	100·00	100·00	—

Das orange II-saure Dicyandiamid wurde in schönen goldglänzenden Blättchen erhalten, während das orange II-saure Guanidin und das Dicyandiamidsalz derselben Säure in mehr mattgelben Krystallen mit ebenfalls blätteriger Struktur erhalten wurden.

Analyse des orange II-sauren Dicyandiamids:

0·3120 *g* Substanz gaben 0·5952 *g* CO_2 und 0·1126 *g* H_2O.
0·1644 *g* » » 0·3145 *g* CO_2 und 0·0587 *g* H_2O.
0·1034 *g* » » bei 16° C. und 746 *mm* 18·3 *cm*³ N.
0·1977 *g* » » 0·1062 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{18}H_{16}N_6SO_4$	Gefunden	
C	52·43	52·03	52·17
H	3·88	4·01	3·97
N	20·39	20·58	—
S	7·77	7·40	—
O	15·53	15·98	—
	100·00	100·00	

Analyse des orange IV-sauren Guanidins:

0·1563 *g* Substanz gaben 0·3186 *g* CO_2 und 0·0706 *g* H_2O.
0·1832 *g* » » 0·3737 *g* CO_2 und 0·0818 *g* H_2O.
0·1571 *g* » » bei 10° C. und 748 *mm* 27·1 *cm*³ N.
0·1040 *g* » » 0·0640 *g* $BaSO_4$.
0·1091 *g* » » 0·0660 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{20}N_6SO_3$	Gefunden	
C	55·34	55·59	55·63
H	4·85	5·02	4·96
N	20·39	20·51	—
S	7·77	8·40	8·35
O	11·65	10·48	—
	100·00	100·00	—

Analyse des orange IV-sauren Dicyandiamids:

0·1452 *g* Substanz gaben 0·2900 *g* CO_2 und 0·0577 *g* H_2O.
0·1312 *g* » » 0·2613 *g* CO_2 und 0·0543 *g* H_2O.
0·1021 *g* » » bei 12° C. und 752 *mm* 19·5 *cm*³ N.
0·2130 *g* » » 0·1110 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{20}H_{19}N_7SO_3$	Gefunden	
C	54·92	54·47	54·31
H	4·35	4·42	4·6
N	22·42	22·61	—
S	7·32	7·19	—
O	10·99	11·31	—
	100·00	100·00	—

Das Melaminsalz der Orange II-Farbsäure ist hellgelb. Es wurde nach dem Trocknen über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum der Analyse unterzogen und ergab nachstehende Werte:

0·1011 *g* Substanz gaben 0·0534 *g* $BaSO_4$.
0·1632 *g* » » 0·3023 *g* CO_2 und 0·0604 *g* H_2O.
0·1294 *g* » » 0·2373 *g* CO_2 und 0·0484 *g* H_2O.
0·1094 *g* » » bei 16° C. und 746 *mm* 23·6 *cm*³ N.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{18}N_8SO_4$	Gefunden	
C	50·22	49·91	50·01
H	3·96	4·11	4·16
N	24·67	24·91	—
S	7·05	7·28	—
O	14·10	13·79	—
	100·00	100·00	—

Herr Prof. Dr. F. Becke hatte die Güte, einige in dieser Arbeit erwähnte Körper in seinem Institut durch Herrn stud. phil. Dietinger krystallographisch und mikroskopisch-optisch untersuchen zu lassen, wofür ich ihm meinen besten Dank ausspreche. Er teilte mir folgenden Befund mit:

Krystallponceausaures Guanidin (1 : 2). Braune Körner und Nädelchen; letztere zeigen stets schiefe Auslöschung (20 bis 25°); parallel zu der der Längsrichtung genäherten Auslöschungsrichtung liegen die Schwingungen des langsameren Strahles.

Krystallponceausaures Guanidin (Versuch 1 : 1). Kurze braune Nadeln und Pulver. Auslöschung gerade oder wenig geneigt zur Längsrichtung. In dieser Richtung schwingt der raschere Strahl.

Krystallponceausaures Dicyandiamid. Braune Nadeln mit gerader Auslöschung.

Krystallponceausaures Melamin. Zumeist unregelmäßige Splitter und Körner, selten rechteckig begrenzte Täfelchen, dann gerade Auslöschung. Pleochroismus deutlich, Absorptionsunterschiede enorm. Einerseits helleres Rot, andrerseits tief dunkelrot bis schwarz. Die tiefe Färbung und die Absorption machen die Unterscheidung von γ und α unmöglich.

Orange II-saures Guanidin. Unregelmäßige gelbe bis orange Körner oder Blättchen, bei rechteckigem Umriß stets gerade Auslöschung (Krystallsystem rhombisch?), α' parallel der Längsrichtung; Pleochroismus gering, α' neigt etwas mehr ins Braune als Schwingungen senkrecht dazu.

Orange II-saures Dicyandiamid. Unregelmäßige Blättchen; Auslöschung stets schief und schwankend, Pleochroismus schwach, gelb und orange.

Orange II-saures Melamin. Ungemein kleine, gelbe Krystalle, Umriß rundlich oder quadratisch; größere Krystalle zeigten gerade Auslöschung.

Orange IV-saures Guanidin. Krystallsystem monoklin. Blättchen nach (001) von rhombischem oder nach der b-Achse gestreckt sechsseitigem Umriß. Der von der Symmetrieebene halbierte Kantenwinkel beträgt 101°. Keine Spaltbarkeit. Ebene der optischen Achsen normal zu (010); auf (001) tritt stark

geneigt die Mittellinie γ aus. Achsenwinkel beträchtlich. Pleochroismus: α gelb mit schwach rötlichem Stich (Richtung der langen Diagonale des Rhombus). Normal dazu liegt im Blättchen eine zwischen β un γ liegende Schwingungsrichtung mit rein gelber Farbe.

Orange IV-saures Dicyandiamid. Kleine Krystalle von rechteckigem Umriß, stets gerade Auslöschung (rhombisch). Pleochroismus schwach, parallel der Längsrichtung blaßgelb, senkrecht dazu orange.

Die ponceausauren Salze zeigten sich als rotes Pulver.

Chromotrop 2*R*-saures Guanidin. Braunes Pulver, selten kurze Nädelchen, mit schiefer Auslöschung.

Kurz zusammengefaßt erhielt ich folgende Resultate:

1. Guanidin, Dicyandiamid und Melamin verhalten sich Farbsäuren gegenüber als einsäurige Basen.

2. Die entstandenen Verbindungen sind zum großen Teile wohlkrystallisiert.

3. Sie sind analog den Ammoniumsalzen unter Zugrundelegung des fünfwertigen Stickstoffs nach bestimmten Verhältnissen zusammengesetzt.

Zum Schlusse sei es mir noch gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Suida, für seine Anregungen und erteilten Ratschläge meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Über eine neue Bildungsart von Äthern des Glyzerins mit Phenolen

von

Petar Živković.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Innsbruck.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1908.)

Gelegentlich der Versuche der Synthese von Carbonsäuren aus Phenolen und Kohlensäure, unter Zusatz von Bicarbonaten und Glyzerin, erhielt K. Brunner[1] bei der Darstellung von Hydrochinondicarbonsäure aus Hydrochinon neben dieser Säure noch einen indifferenten Stoff von der Zusammensetzung $C_9H_{12}O_4$. Diese Formel ließ die Bildung eines Äthers von Glyzerin mit Hydrochinon vermuten. Da jedoch infolge der geringen Ausbeute an diesem Produkt eine genaue Untersuchung unmöglich war, so stellte ich mir die Aufgabe, zu prüfen, ob unter den ähnlichen Bedingungen Äther des Glyzerins mit Phenolen herstellbar wären.

Nach mehreren vergeblichen Vorversuchen fand ich, daß Phenole mit Glyzerin unter Zusatz von Natriumacetat als Entwässerungsmittel durch mehrstündiges Erhitzen auf 200 bis 210° tatsächlich Äther liefern. Ich habe diese Versuche zuerst mit Phenol selbst, dann mit den drei Kresolen und endlich mit α- und β-Naphthol durchgeführt und dabei erkannt, daß namentlich das *o*-Kresol und die beiden Naphthole mit Glyzerin leicht Äther bilden, die dabei in einer Ausbeute von zirka 35 bis 40% erhalten wurden.

---

[1] Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie, *351*, 324, Anm.

Im folgenden gebe ich das Verfahren zur Darstellung der Äther und zur Trennung dieser von den unveränderten Produkten für die einzelnen Phenole an.

Glyzerinmonophenyläther

$C_3H_5[OH]_2—O—C_6H_5$.

1 Teil krystallisiertes Phenol, 2 Teile Glyzerin und 1 Teil entwässertes Natriumacetat habe ich in einem Glaskolben unter Durchleiten von Leuchtgas in einem Trockenappart nach V. Meyer, der als Heizflüssigkeit Äthylbenzoat enthielt, 12 bis 20 Stunden lang erwärmt. Um während des Durchleitens des Leuchtgases Phenoldämpfe zurückzuhalten, wurden die abziehenden Dämpfe durch ein meterlanges, aufrechtstehendes Glasrohr, das als Luftkühler diente, geleitet und das dadurch abziehende Leuchtgas zum Beheizen des V. Meyer'schen Trockenapparats benützt.

Das nach dem Erkalten gelatinös erstarrte Produkt wurde in demselben Kolben mit Benzol unter Erwärmung am Rückflußkühler extrahiert. Die Benzollösung wurde vom ungelösten Natriumacetat und Glyzerin abgegossen, mit Kaliumcarbonat entwässert, filtriert, auf ein Fünftel des Volumens eingeengt und dann mit Petroleumäther solange versetzt, als eine Fällung bemerkbar war. Die Fällung ist zuerst ölig, erstarrt aber bei niederer Temperatur zu langen, farblosen Krystallnadeln, die von der Mutterlauge getrennt und mehrmals mit Petroleumäther gewaschen wurden. Zur Reinigung habe ich die Substanz noch einmal in Benzol gelöst und mit Petroleumäther neuerdings gefällt. Den so erhaltenen Krystallen haftet der Petroleumäther hartnäckig an und entweicht erst vollständig nach längerem Stehen im Vakuum bei 20 bis 30°.

Die so erhaltenen Krystalle sind in Wasser leicht löslich, auch in Äther, Alkohol und Benzol lösen sie sich leicht, schwer aber in Petroleumäther. Der Schmelzpunkt des reinen, von Petroleumäther vollständig befreiten Produktes liegt bei 69 bis 70°. Geringe Spuren von Petroleumäther drücken den Schmelzpunkt stark herab. Die wässerige Lösung des Glyzerinmonophenyläthers gibt keine Eisenreaktion. Eine kleine Probe des

Äthers wurde auf einem Uhrglas in ein paar Tropfen konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Die Lösung ist schwach rot, wird aber nach Zusatz eines Tropfens von Kaliumnitritlösung grün. Beim Verdünnen mit Wasser und Übersättigen mit Kalilauge färbt sich die Lösung schwach rotgelb.

Die Elementaranalyse ergab:

I. 0·3523 *g* Substanz lieferten 0·2354 *g* H_2O und 0·8283 *g* CO_2.
II. 0·2557 *g* Substanz lieferten 0·1669 *g* H_2O und 0·6034 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{12}O_3$
	I.	II.	
C	64·12	64·36	64·24
H	7·41	7·25	7·21

Diese Verbindung wurde schon von Th. v. Lindeman[1] aus Phenolglycidäther durch Erhitzen mit Wasser im Rohre gewonnen und später von A. Hantzsch und R. Vock[2] aus Diazoniumchlorid und Glyzerin erhalten.

Mit besserer Ausbeute als bei Glyzerinmonophenyläther gelingt die Darstellung von Glyzerinäthern bei den Kresolen.

Glyzerinmono-*o*-Kresoläther

$$C_3H_5(OH)_2—O—C_6H_4.CH_3.$$

Das aus 1 Teil *o*-Kresol, 2 Teilen Glyzerin und 1 Teil entwässertem Natriumacetat durch zehn- bis zwölfstündiges Erhitzen auf 200 bis 210° erhaltene Produkt wurde zur Trennung genau so behandelt, wie ich vorher für die Gewinnung des Glyzerinmonophenyläthers angegeben habe. Auch hier erstarrte das Produkt nach der Fällung der Benzollösung mit Petroleumäther erst nach längerem Stehen bei niederer Temperatur.

Der Äther wird dabei in wohlausgebildeten, seidenglänzenden Krystallnadeln erhalten, die, mit Ausnahme der geringeren Löslichkeit in Wasser, in ihrem Verhalten zu den Lösungsmitteln dem Glyzerinmonophenyläther gleichen. Der

---

[1] Berichte der Deutschen chem. Ges., *24*, 2145 (1891).
[2] Berichte der Deutschen chem. Ges., *36*, 2064 (1903).

Schmelzpunkt liegt bei 66°. Die wässerige Lösung gibt keine Eisenreaktion. Eine kleine Probe der Substanz löste sich in ein paar Tropfen konzentrierter Schwefelsäure mit schwach roter Farbe auf. Nach Zusatz von einem Tropfen von Kaliumnitritlösung färbte sich die Lösung schmutziggrün. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird die Lösung durch Übersättigen mit Kalilauge rötlichgelb.

Die Elementaranalyse ergab:

0·2616 *g* Substanz lieferte 0·1819 *g* H_2O und 0·6302 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_3$
C	65·71	65·88
H	7·73	7·76

Glyzerinmono-*m*-Kresoläther

$C_3H_5(OH)_2—O—C_6H_4 . CH_3$.

Zur Darstellung desselben wurde in genau gleicher Weise verfahren wie bei dem Glyzerinmonophenyläther. Nur bot die Reinigung größere Schwierigkeiten, da bei der Fällung der Benzollösung mit Petroleumäther eine auch in der Kälte ölig bleibende Masse erhalten wurde. Erst durch die Destillation im Vakuum erhielt ich nach einem geringen Vorlauf ein sirupdickes, farbloses Destillat, das im Eisschrank nach längerem Stehen krystallinisch erstarrte. Die Krystalle sind nadelförmig und sind in Wasser nicht allzu reichlich, dagegen leicht in Äther, Benzol oder Alkohol löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 65°.

Die wässerige Lösung gibt keine Eisenreaktion. Eine kleine Probe von der Substanz wurde auf einem Uhrglas in einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Die schwach rote Lösung wird nach dem Zusatz einer Spur von Kaliumnitritlösung gelbbraun. Nach dem Verdünnen mit Wasser färbte sich die Lösung bei der Übersättigung mit Kalilauge grün.

Die Elementaranalyse der getrockneten Substanz ergab:

0·2685 *g* Substanz lieferte 0·1925 *g* H_2O und 0·6475 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_3$
C	65·77	65·88
H	7·96	7·76

Glyzerinmono-*p*-Kresoläther

$C_3H_5(OH)_2—O—C_6H_4.CH_3$.

Nach der wie vorher angegebenen Behandlung wurde *p*-Kresol mit Natriumacetat und Glyzerin in Äther überführt. Die Reinigung gelingt hier wieder durch Fällung der Benzollösung mit Petroleumäther, da das allerdings zuerst ölig gefällte Produkt in der Kälte nach mehrstündigem Stehen zu weißen, nadelförmigen Krystallen erstarrte. Dieselben sind in Wasser wenig, aber leicht in Äther, Benzol und Alkohol löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 73 bis 74°.

Die wässerige Lösung gibt keine Eisenreaktion. Eine kleine Probe des Äthers wurde auf einem Uhrglas in einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Die schwach gelbgefärbte Lösung wird durch Zusatz einer Spur von Kaliumnitritlösung rotbraun. Nach dem Verdünnen mit Wasser färbte sich die Lösung beim Übersättigen mit Kalilauge grün mit einem Stich ins Rötliche.

Die Elementaranalyse ergab:

0·28 *g* Substanz lieferte 0·2039 *g* H_2O und 0·6762 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_3$
C	65·53	65·88
H	8·08	7·76

Die beste Ausbeute an Glyzerinäther erhielt ich bei Anwendung dieses Verfahrens bei den beiden Naphtholen.

Glyzerinmono-α-Naphthyläther

$$C_3H_5(OH)_2-O-C_{10}H_7.$$

1 Teil α-Naphthol, 2 Teile Glyzerin und 1 Teil entwässertes Natriumacetat wurden, wie vorher angegeben, 20 Stunden hindurch auf 200 bis 210° erhitzt. Zur Gewinnung des Äthers habe ich zunächst durch Kochen der Reaktionsmasse mit Wasser, Natriumacetat und überschüssiges Glyzerin entfernt. Der im Wasser unlöslich gebliebene, nach dem Liegen in der Luft trocken gewordene Rückstand wurde in warmem Benzol gelöst, die Lösung nach dem Entwässern mit Kaliumcarbonat filtriert und konzentriert. Sie schied beim Erkalten schuppenförmige Krystalle aus, deren Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol konstant blieb und bei 91 bis 92° lag.

Die Krystalle sind schwer in Wasser, dagegen leicht in Äther, Benzol und Alkohol löslich. Die wässerige Lösung gibt keine Eisenreaktion. Eine kleine Probe des Äthers wurde auf einem Uhrglase in einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Die rotbraun gefärbte Lösung wird nach Zusatz einer Spur von Kaliumnitritlösung vorübergehend grün, dann dunkelbraun. Durch Verdünnen der Lösung mit Wasser färbte sich dieselbe nach dem Übersättigen mit Kalilauge grüngelb.

Die Elementaranalyse ergab:

0·2695 *g* Substanz lieferte 0·1569 *g* H_2O und 0·7053 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{14}O_3$
C	71·35	71·51
H	6·47	6·48

Um sicher darzutun, daß ein Glyzerinmono-α-Naphthyläther vorliegt, habe ich zur Berechnung des Molekulargewichtes die Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung in Eisessig im Beckman'schen Apparat untersucht.

0·5346 *g* Substanz, in 28·35 *g* Eisessig gelöst, verursachten eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·348°.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}O_3$	Gefunden
Molekulargewicht..	218·14	211·24

Glyzerinmono-β-Naphthyläther

$C_3H_5(OH)_2—O—C_{10}H_7$.

In ganz gleicher Weise wie Glyzerinmono-α-Naphthyläther kann nach diesem Verfahren auch der Glyzerinäther des β-Naphthols in einer Ausbeute von zirka 40% erhalten werden. Nur das Umkrystallisieren des nach der Entfernung des Glyzerins und Natriumacetats mit Wasser zurückbleibenden festen Reaktionsproduktes verursacht wegen der geringeren Löslichkeitsdifferenz im warmen und kalten Benzol ein mehrmaliges Konzentrieren des Lösungsmittels.

Im Aussehen gleicht dieses Produkt vollkommen dem Glyzerinäther des α-Naphthols. Auch hier sind die Krystalle in Wasser schwer löslich, dagegen in Äther, Benzol oder Alkohol leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 109 bis 110°.

Die wässerige Lösung des Äthers gibt keine Eisenreaktion. Eine kleine Probe des Äthers wurde auf einem Uhrglas in einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Die rotgefärbte Lösung wird beim Zufügen von einer Spur einer Kaliumnitritlösung schmutzig dunkelgrün. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Übersättigen mit Kalilauge färbt sich die Lösung schwach gelb.

Die Elementaranalyse der lufttrockenen Substanz ergab:

0·3162 *g* Substanz gaben 0·1902 *g* H_2O und 0·8316 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{14}O_3$
C	71·72	71·51
H	6·64	6·48

Auch bei diesem Glyzerinäther wurde die Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung in Eisessig bestimmt.

0·5672 *g* Substanz, in 29·85 *g* Eisessig gelöst, verursachten eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·337°.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}O_3$	Gefunden
Molekulargewicht..	218·14	219·88

Nach diesem Verfahren können Äther des Glyzerins mit Phenolen unmittelbar durch Erhitzen von Glyzerin mit Phenolen unter Anwendung von Natriumacetat erhalten werden. Das bisherige Verfahren zur Darstellung von Glyzerinäthern der Phenole geht meist von den Chlorhydrinen aus. So lieferte *s*-Dichlorhydrin mit Phenolkalium[1] oder Epichlorhydrin mit einer alkoholischen Lösung von Phenolkalium[2] den Diphenolglyzerinäther.

Th. v. Lindeman[3] erhielt durch Erhitzen von Epichlorhydrin mit Phenol im Rohre auf 150° neben einem Phenoläther des α-Chlorhydrins auch einen Phenylglycidäther, welch letzteren er durch Erhitzung mit Wasser im Rohre auf 110 bis 120° in Monophenylglyzerinäther überführte.

A. Hantzsch und R. Vock[4] wiesen, wie eingangs erwähnt wurde, die Bildung von Glyzerinmonophenyläther bei der Einwirkung von Glyzerin auf Diazoniumchlorid nach.

Diese von mir angegebene Darstellung steht der von E. Roithner[5] durch zehnstündiges Erhitzen im Rohre auf 150° nachgewiesene Bildung von Phenylglykoläther aus Äthylenoxyd und Glyzerin nahe.

---

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., *19*, 63 (1886).

[2] E. Lippmann, Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wiss. in Wien, Abt. IIb, 62, 605. — Vergl. auch Th. v. Lindeman, Ber. der Deutschen chem. Ges., *24*, 2145 (1891).

[3] L. c.

[4] L. c.

[5] E. Roithner, Monatshefte für Chemie, *15*, 675 (1894).

Spektroskopische Versuche mit kleinen Flüssigkeitsmengen

von

Julius Donau.

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1908.)

Die von F. Emich zur Ermittlung der Farbe kleiner Flüssigkeitsmengen vorgeschlagenen Kapillaren,[1] deren Brauchbarkeit in der Polarimetrie bereits dargetan wurde,[2] haben sich in der Folge auch für spektroskopische Untersuchungen als nützlich erwiesen.

Die Versuche wurden sowohl mit dem gewöhnlichen Spektralapparat[3] als auch mit dem Abbe'schen Spektralokular[4] ausgeführt. Im ersteren Falle mußten die Kapillaren derartig adjustiert werden, daß sie rasch und bequem eingeführt werden konnten. Zu diesem Behufe wurden sie ähnlich, wie a. a. O.[2] angegeben, mittels kurzer Schlauchstücke in ein weiteres Schutzrohr befestigt und dann in eine am Spektralapparat fix angebrachte Blendvorrichtung vor dem Spalt so eingeschoben, daß das Spektrum stets an der gleichen Stelle erschien. Bei den Versuchen mit dem Spektralokular erweisen sich keine weiteren Vorbereitungen nötig; es wurden die Kapillare für sich auf

---

[1] Monatshefte für Chemie, *28*, p. 825 bis 831 (1907).

[2] Ebenda, *29*, p. 333 bis 337 (1908).

[3] Spektralapparat nach Kirchhoff und Bunsen Nr. 302, Preisliste von C. A. Steinheil Söhne, München 1894 oder Nr. 510, 1907.

[4] Der Firma Karl Zeiß in Jena, welche dem Laboratorium ein Abbe'sches Spektralokular leihweise zur Verfügung stellte, sei auch an dieser Stelle für ihr Entgegenkommen verbindlichst gedankt. F. Emich.

einen Objektträger gebracht und das Licht derart abgeblendet, daß es nicht seitlich von der Kapillare in das Gesichtsfeld dringen konnte. Die Kapillaren selbst waren von Karl Zeiß in Jena aus schwarzem Glas hergestellt, aus Gründen, die bereits in einer vorhergegangenen Mitteilung[2] erörtert wurden.

Das Füllen der für das gewöhnliche Spektroskop bestimmten Kapillaren geschah in der Weise, daß man sie, um Erwärmungen durch das Berühren hintanzuhalten, in ein Stativ einspannte, die zu untersuchende Flüssigkeit in die etwas geneigte Röhre hineinfließen ließ und sodann die beiden Enden mittels kleiner Deckgläschen (3 *mm* Durchmesser) verschloß. Kleine Luftbläschen entfernte man leicht mit Hilfe eines sehr dünnen Platindrahtes. Die in Verbindung mit dem Spektralokular benützten Kapillaren wurden einfach so beschickt, daß man in das auf einem Objektträger stehende Kapillarrohr die zu untersuchende Flüssigkeit eintreten ließ und es dann ebenfalls mittels eines Deckgläschens verschloß.

Die Länge der für das gewöhnliche Spektroskop bestimmten Kapillaren betrug 5 *cm*, ihr innerer Durchmesser 0·4 *mm*, während die beim Spektralokular verwendeten Röhrchen 1 *cm* lang waren und einen nur halb so großen inneren Durchmesser besaßen. Kapillaren von weniger als 0·18 *mm* Durchmesser erweisen sich wegen der umständlichen Füllung als nicht vorteilhaft.

Bei den Versuchen mit dem Spektralokular wurde mit dem Stativ I *C* von Karl Zeiß und einer zirka hundertfachen Vergrößerung gearbeitet.

Als Lichtquelle diente für die Versuche mit dem gewöhnlichen Spektroskop ein Nernststift, dessen Bild mit Hilfe einer Sammellinse von großer Brennweite auf die vom Apparat abgewendete Grundfläche der Kapillare projiziert wurde. Bei den Versuchen mit dem Abbe'schen Spektralokular hingegen kam Bogenlicht zur Anwendung, dessen Strahlen mit Hilfe einer Beleuchtungslinse parallel gemacht und mittels eines Spiegels auf den Hohlspiegel des Mikroskopstatives geleitet wurde, über welchem sich der Abbe'sche Kondensor befand.

An dieser Stelle sei bemerkt, daß mit dem Spektralokular auch noch Versuche mit Boraxperlen gemacht wurden, denen

Salze vom Neodym, Praseodym und Erbium zugesetzt worden waren. Während die blaue Neodymperle und die grüne Praseodymperle die charakteristischen Spektren zeigten, waren bei der farblosen Erbiumperle keine Absorptionsstreifen zu bemerken.

Aus der folgenden Tabelle, welche die gewonnenen Resultate in übersichtlicher Zusammenstellung enthält, ist ersichtlich, welch kleine Stoffmengen mit Hilfe der Kapillaren nachgewiesen werden können. Sämtliche Stoffe gelangten in wässeriger Lösung zur Anwendung; diese Lösungen wurden entweder in die bis jetzt üblichen Küvetten oder in die Kapillaren gefüllt. Die beobachteten, beziehungsweise der Literatur entnommenen Wellenlängen beziehen sich auf die betreffenden Absorptionsstreifen.

Tabelle 1.

Versuche mit dem Spektralokular.

Wellenlängen in μμ	Substanz			
	Kaliumpermanganat	Neodymnitrat	Praseodymnitrat	Erbiumchlorid
a) Nach Formánek[1]	571, 547, 526, 505, 487	580, 576, 522, 521, 428	482, 444	523, 487, 450
b) In der Küvette beobachtet 1...	570, 548, 524, 504, 486	580, 575, 522, 520, 426	480, 442	520, 490, 448
2...	571, 545, 525, 504, 487	580, 576, 522, 520, 428	482, 445	522, 488, 448
3...	570, 546, 525, 504, 486	580, 575, 521, 520, 428	482, 445	522, 488, 450
Mittel...	570, 546, 525, 504, 486	580, 575, 522, 520, 427	481, 444	521, 489, 449
In der Kapillare beobachtet 1...	572, 548, 524, 504, —	581, 575, 524, 520, 430	581, 445	522, 488, 451
2...	570, 546, 526, 507, —	580, 576, 522, 521, 428	483, 445	525, 486, 450
3...	570, 550, 524, 506, —	582, 575, 522, 520, 226	482, 445	523, 489, 448
Mittel...	571, 545, 525, 506, —	581, 575, 523, 520, 225	482, 445	523, 488, 450
Differenz gegen *a)*	0, −2, −1, +1, —	+1, −1, +1, −1, −3	0, +1	0, +1, 0
Differenz gegen *b)*	+1, −1, 0, +2, —	+1, 0, +1, 0, −2	+1, +1	+2, −1, +1
Kleinste nachweisbare Menge des farbigen Ions in μg[2]	0·1	2 bis 3	2 bis 3	2 bis 3
Äquivalentempfindlichkeit	1190	zirka 20	zirka 20	zirka 20

[1] Formánek, Die qualitative Spektralanalyse anorganischer Körper. Berlin, Münchenberger.

[2] Annalen der Chemie, 351. Bd., p. 428.

Tabelle 2.

Versuche mit dem gewöhnlichen Spektroskop.

Wellenlängen in μμ	Substanz			
	Kaliumpermanganat	Neodymnitrat	Praseodymnitrat	Erbiumchlorid
a) Nach Formánek	571, 547, 526, 505, 487	580, 576, 522, 521, 428	482, 444	523, 487, 450
b) In der Küvette beobachtet 1...	571, 548, 524, 505, 490	582, 576, 523, 521, 425	482, 442	525, 488, 450
b) In der Küvette beobachtet 2...	573, 550, 525, 504, 488	580, 575, 521, 520, 429	480, 445	522, 488, 450
b) In der Küvette beobachtet 3...	570, 546, 526, 508, 486	581, 577, 522, 521, 428	483, 444	524, 487, 448
Mittel...	571, 548, 525, 506, 488	581, 576, 522, 521, 427	482, 444	524, 488, 449
In der Kapillare beobachtet 1...	573, 547, 526, 504, 487	580, 576, 523, 520, 426	483, 443	524, 489, 450
In der Kapillare beobachtet 2...	572, 548, 525, 505, 486	580, 575, 422, 521, 428	482, 445	523, 488, 451
In der Kapillare beobachtet 3...	574, 548, 526, 504, 488	578, 575, 423, 519, 427	481, 444	521, 486, 449
Mittel...	573, 548, 526, 504, 487	579, 575, 423, 520, 427	482, 444	523, 488, 450
Differenz gegen *a)*	+2, +1, 0, −1, 0	−1, −1, +1, −1, −1	0, 0	0, +1, 0
Differenz gegen *b)*	+2, 0, +1, −2, −1	−2, −1, +1, −1, 0	0, 0	−1, 0, +1
Kleinste nachweisbare Menge in μg	0·2	zirka 5	zirka 5	zirka 5
Äquivalentempfindlichkeit	595	zirka 10	zirka 10	zirka 10

Tabelle 2.

Versuche mit dem gewöhnlichen Spektroskop.

Wellenlängen in $\mu\mu$	Substanz		
	Kaliumpermanganat	Neodymnitrat	Praseodymnitrat	Erbiumchlorid
a) Nach Formanek	571, 547, 526, 505, 487	580, 576, 522, 521, 428	482, 444	523, 487, 450
b) In der Küvette beobachtet 1.	571, 548, 524, 506, 490	582, 576, 523, 521, 425	482, 442	525, 488, 450
b) In der Küvette beobachtet 2.	573, 550, 525, 504, 488	580, 575, 521, 520, 420	480, 445	522, 488, 450
b) In der Küvette beobachtet 3.	570, 546, 526, 508, 486	581, 577, 522, 521, 428	483, 444	524, 487, 448
Mittel	571, 548, 525, 508, 488	581, 576, 522, 521, 427	482, 444	524, 488, 449
In der Kapillare beobachtet 1.	573, 547, 526, 504, 487	580, 576, 523, 520, 428	483, 443	524, 489, 450
In der Kapillare beobachtet 2.	572, 545, 525, 505, 486	580, 575, 422, 521, 428	482, 445	523, 488, 451
In der Kapillare beobachtet 3.	574, 548, 526, 504, 488	578, 575, 423, 519, 427	481, 444	521, 486, 449
Mittel	573, 548, 526, 504, 487	579, 575, 423, 520, 427	482, 444	523, 488, 450
Differenz Kegen (a)	+2, +1, 0, −1, 0	−1, −1, +1, +1, −1	0, 0	0, +1, 0
Differenz Kegen (b)	+2, 0, +1, −2, −1	−2, −1, +1, −1, 0	0, 0	−1, 0, +1
Kleinste nachweisbare Menge in μg	0·2	zirka 5	zirka 5	zirka 5
Äquivalentempfindlichkeit	505	zirka 10	zirka 10	zirka 10

Spektroskopische Untersuchungen

Mikrochemische Studien

von

Dr. techn. **A. Bolland,**

k. k. Professor an der Staats-Oberrealschule und beeideter Gerichtschemiker in Tarnopol.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1908.)

Einleitung.

Ein Gebiet, auf welchem die mikrochemische Analyse unschätzbare Dienste leisten kann, ist die gerichtliche Analyse sowie die Analyse von Nahrungs- und Genußmitteln. Die öftesten Fälle der gerichtlichen Praxis sind:

1. Das Aufsuchen eines Giftstoffes in Leichenteilen;

2. verdorbene oder vergiftete, beziehungsweise in dieser Hinsicht verdächtigte Nahrungs- und Genußmittel.

Die Vorteile der Einführung der mikrochemischen Analyse auf diesem Gebiet ergeben sich, wenn man bedenkt:

1. daß ein neues, sehr charakteristisches Merkmal sämtlicher hier in Betracht kommenden Stoffe, und zwar der Habitus der krystallinischen Form der Niederschläge zur Differenzierung der Körper herangezogen werden kann, wodurch, beispielsweise bei den Alkaloiden auch die allgemeinen Alkaloidreaktionen, und zwar Kaliumwismutjodid, Gold- und Platinchlorid, Pikrinsäure, Siliciumwolframsäure u. v. a. als Spezialreaktionen verwendet werden können — und unter Umständen die Gruppenteilung vermittels der Ausschüttelungen entbehrlich gemacht werden kann;

2. daß Gifte in Leichenteilen und alkaloidähnliche Fäulnisprodukte in Nahrungsmitteln sich dort in einer so kleinen Menge befinden, daß deren Nachweis auf makrochemischem

Wege sehr schwierig ist, ja sogar unmöglich werden kann, wenn zu wenig Substanz vorhanden ist; so z. B. soll der für die Untersuchung auf organische Gifte (Alkaloide etc.) bestimmte Teil auf 50 cm^3 verdünnt werden, damit es möglich wird, alle Ausschüttelungen und Spezialreaktionen durchzuführen; durch diese Verdünnung kann man unter die Reaktionsfähigkeitsgrenze eines Alkaloids gelangen und demzufolge ein Alkaloid nicht auffinden, obwohl es da war. Bei den mikrochemischen Methoden, welche für eine Reaktion bloß 1 mm^3 brauchen, kann man sich begnügen, den Alkaloidrückstand bloß mit 1 cm^3 aufzunehmen, wodurch eine 50fach höhere Konzentration als früher erreicht wird; da aber mit 1 cm^3 der Lösung 1000 mikrochemische Reaktionen ausgeführt werden können, ist es möglich, sämtliche Alkaloidreaktionen durchzumachen, wodurch das Gift als solches erkannt und von den Ptomainen unterschieden werden kann;

3. daß die makrochemischen (gewöhnlich färbigen) Reaktionen der Alkaloide in so mancher Beziehung den Ptomainreaktionen ähnlich sind, ein Umstand, der die Differenzierung zwischen Alkaloid und Fäulnisprodukt erschwert und die Aufmerksamkeit des Chemikers auf nichtfarbige, mikrochemische Reaktionen lenkt;

4. daß bei der makrochemischen Analyse viel mehr Untersuchungsmaterial verloren geht als bei der mikrochemischen Analyse, was sowohl zu vermeiden ist in Fällen, wo (bezüglich der Nahrungsmittel) der Verdacht sich als unbegründet herausstellt, wie auch in Fällen, wo (bezüglich der Leichenteile) ein Gift tatsächlich gefunden worden ist.

Die Bedeutung der mikrochemischen Analyse für die gerichtliche Analyse wurde von Hoogewerff vorhergesehen, indem er schrieb, daß »für den Gerichtschemiker die mikrochemischen Methoden unentbehrlich sind und ihre Vorteile auf der Hand liegend«;[1] auch Kippenberger[2] hat darauf hingewiesen. Von der Überzeugung geleitet, daß die Einführung

---

[1] Behrens, Anleitung zur mikrochemischen Analyse, II. Aufl., Einleitung p. VIII.

[2] Kippenberger, Aufgaben einer wissenschaftlichen, gerichtlichen Chemie der Gegenwart. Habilitationsvorlesung 1900.

der mikrochemischen Methoden in die gerichtliche Chemie von Nutzen sein wird, habe ich es unternommen, der Bearbeitung der gerichtlichen Analyse vom Standpunkt der mikrochemischen Analyse näherzutreten.

Die Arbeitsmethoden der mikrochemischen Analyse habe ich im mikrochemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Delft bei Prof. P. Kley kennen gelernt und erlaube ich mir, an dieser Stelle ihm meinen besten Dank hierfür abzustatten. Im übrigen benutzte ich die in den klassischen Arbeiten von Behrens angewandten Arbeitsmethoden und habe — wie Behrens[1] und Schroeder van der Kolk[2] es ausdrücklich fordern — an erster Stelle das chemische Verhalten und den Habitus der Krystalle, an zweiter die krystallographischen, an dritter die krystalloptischen Eigenschaften der von mir untersuchten Reaktionsprodukte in Augenschein genommen, wodurch die Forderungen der richtigen mikrochemischen Analyse (im Gegensatz zur mikroskopischen Analyse) erfüllt und die Bedingungen für die praktische Anwendbarkeit der Methode gegeben worden sind. Da die beobachteten Krystalle nur mikroskopisch klassifiziert werden sollen, wurde auf Grund Schröder's[3] Ansicht und Behrens'[4] gesamter Praxis nebst dem Habitus, die Art der Auslöschung, der Auslöschungswinkel und die Größe der Krystallwinkel aufgegeben, so daß auf Grund dieser Daten die Einreihung in die sechs Krystallsysteme möglich wird. Da Achsenbilder sehr oft nicht erhältlich sind und da dieselben in den Fällen, in welchen sie erhältlich waren, keine Anhaltspunkte für die Differenzierung gaben, wurde schließlich in dieser für die chemische Analyse bestimmten Arbeit, sowohl von der Aufgabe der Achsenbilder, wie auch des optischen Zeichens der erhaltenen Niederschläge abgesehen.

Die Chemikalien wurden in der reinst erhältlichen Beschaffenheit von Merck's Fabrik bezogen.

---

[1] Behrens, Anleitung etc., p. 5.

[2] Schroeder van der Kolk, Kurze Anleitung zur mikroskopischen Krystallbestimmung, 1898, p. 2.

[3] L. c., p. 7.

[4] Behrens' sämtliche Werke.

Erster Teil.

In diesem Teile soll die Mikrochemie derjenigen Stoffe besprochen werden, welche in verdorbenen Nahrungs- und Genußmitteln, wie auch in Leichenteilen gefunden und deren Wesen soweit erkannt worden ist, daß dieselben als chemische Individua von bekannter Zusammensetzung mir zugänglich wareh. Auf Grund der zuständigen Literatur fand ich eine stattliche Anzahl chemischer Individuen, die als Leichenalkaloide und als Zersetzungsprodukte von Fleisch, Fischen, Käse, Hefe, Gelatine, Miesmuscheln, Brot, Mehl, Lebertran und Mais anzusehen sind. Die von mir vom Standpunkt der mikrochemischen Analyse bearbeiteten Verbindungen gruppiere ich nach Guareschi wie folgt:

I. Amine: Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl-, Äthyl-, Diäthyl-Triäthyl-, Propyl-, Amyl-, Hexylamin, Neurin.
II. Diamine: Äthylen- und Pentamethylendiamin.
III. Hydramine: Cholin und Betain..
IV. Guanidine: Methylguanidin.
V. Amidosäuren: Amidovaleriansäure.
VI. Pyridinderivate: Parvolin.

Die von mir aufgegebenen Reaktionen beziehen sich auf konzentrierte, wässerige, weinsaure Lösungen, da obige Stoffe in dieser Form nach dem heute allgemein angewandten Verfahren von Stas-Otto in praxi ausgeschieden werden. Als Reagenzien wurden gebraucht:

1. Die Gruppenreagenzien der Alkaloide (mit Ausschluß derjenigen, die Farbenreaktionen hervorrufen);

2. die Gruppenreagenzien derjenigen chemischen Klassen, zu denen die untersuchte Verbindung auf Grund deren Konstitution gehört;

3. Spezialreagenzien, deren Reaktion in der Literatur meinerseits vorgefunden wurde und welche auf eine brauchbare mikrochemische Reaktion Aussicht gaben.

Die Reagenzien unter 1 und 2 sollen die Grundlage für einen systematischen Gang der Analyse der betreffenden

Stoffe bilden; diejenigen unter 3 sollen zur Identifizierung der Stoffe, besonders in zweifelhaften Fällen, dienen.

Abkürzungen:

AuCl	Goldchlorid,
AuBr	Goldchlorid und Natriumbromid,
AuJ	Goldchlorid und Natriumjodid,
PtCl	Platinchlorid,
PtBr	Platinchlorid und Natriumbromid,
PtJ	Platinchlorid und Natriumjodid,
KBiJ	Kaliumwismutjodid,
KCdJ	Kaliumkadmiumjodid,
JJK	Jodjodkalium,
J	Alkoholische Jodlösung,
HgCl	Quecksilberchlorid,
KFeCN	Ferrocyankalium und Salzsäure,
MgP	Magnesiumacetat und Natriumphosphat,
UAc	Uranacetat,
PMo	Phosphormolybdänsäure,
PWo	Phosphorwolframsäure,
SiWo	Siliciumwolframsäure,
Pi	Pikrinsäure,
Ge	Gerbsäure,
PdCl	Palladiumchlorür,
KHgJ	Kaliumquecksilberjodid,
Nd.	Niederschlag,
L.	Länge,
B.	Breite.

I. Monamine.

Methylamin.

KBiJ orangegelbe, hexagonale Gebilde, am öftesten Platten von sechsseitiger Umgrenzung und sechsstrahlige Rosetten; Durchschnittsgröße 25 bis 35 μ, manchmal bis 100 μ, bei hexagonalen Platten oft zentraler Achsenaustritt (Fig. 1).

AuBr dunkelrote (manchmal gelblichrote) Krystalle, Fig. 2, durchschnittlich 50 μ; gerade Auslöschung.

AuJ schwarze, undurchsichtige, rechtwinkelige, sechsseitige, kreuzförmige Krystalle, Fig. 3. Durchschnittsgröße 25 μ.

PtCl (Konz.) gelbe Krystalle von gerader Auslöschung, Größe bis 500 μ; Fig. 4.

PtBr rote, lebhaft polarisierende, sechsseitige und rhombische Platten, oft kommen Prismen vor. Gerade Auslöschung. Durchschnittsgröße 50 μ.

PtJ schwarze, quadratische, vier- und sechseckige, undurchsichtige Täfelchen (10 μ). $PtCl_4$ soll in fester Form angewendet werden.

PMo weißer, amorpher Niederschlag neben mikrokrystallinischen vier- und sechsseitigen, miteinander verwachsenen Täfelchen (5 μ), Fig. 5.

PWo weißer, amorpher Niederschlag.

KFeCN amorpher, weißer Niederschlag, aber auch farblose, oft kreuzförmig verwachsene Prismen, 25 μ L., 5 μ B.

Pi (Konz.) gelbe, langgestreckte Platten und Krystalle, Fig. 6, bis 500 μ; dichroistisch (hellgelb bis gelb), gerade Auslöschung.

UAc und PdCl gaben keine brauchbaren Reaktionen.

Mit JJK, J, KHgJ, SiWo, MgP, Ge, HgCl keine Reaktion.

Dimethylamin.

KBiJ liefert, im Überschuß gebraucht, hauptsächlich sechsseitige, selten rhombische Tafeln, Größe bis 50 μ (Fig. 7).

AuCl hellgelbe, sehr dünne (2 μ) Nadeln bis 50 μ, oft dendritisch und netzartig verwachsen; seltene sechseckige Platten; sehr leicht in Wasser löslich.

AuBr blutrote Krystalle (Fig. 8), bis 500 μ lang, 50 μ breit. Schiefer Winkel 57°. Gerade Auslöschung.

AuJ schwarze, quadratische, miteinander verwachsene Täfelchen (10 μ).

JJK lieferte mit der freien Base einen amorphen, beziehungsweise mikrokrystallinischen, pulverigen Niederschlag.

KHgJ lieferte mit der freien Base einen weißen, amorphen Niederschlag, der schnell gelb wurde und nachher sich löste.

PtCl (Konz.) Krystalle (Fig. 9), hellgelb, bis 100 μ, von gerader Auslöschung.

PtBr tiefrote, gewöhnlich einzelne Nadeln, durchschnittlich 120 μ lang, 5 μ breit.

PtJ amorpher, schwarzer Niederschlag, aber auch Nadeln, 20 μ lang, 2 μ breit, und seltene, quadratische Täfelchen.

PMo und PWo wie bei Methylamin.

SiWo schöne, glasglitzernde, sehr dicke Krystalle (Fig. 10), durchschnittlich 25°. Spitzer Winkel 71°.

KFeCN schwierig erhaltbare, farblose Krystalle (Fig. 11), durchschnittlich 60 μ; spitzer Winkel 85°.

MgP amorph, neben rhombischen Prismen, bis 20 μ, nicht charakteristisch.

Pi (Konz.) langgestreckte, gelbe Tafeln.

HgCl farblose Tafeln und Prismen.

Chloranil liefert mit der freien Base feine, sehr dünne Nadeln, welche sich am liebsten an den Umrissen des Chloranilblättchens anlagern; auch auf der Oberfläche des Blättchens sind dickere, dunklere Nadeln sichtbar, bis 15 μ lang, bis 2 μ breit (Fig. 12).

Ge, UAc und J liefern nicht charakteristische Reaktionen.

PdCl, KCdJ, CdJ_2, wie auch die von Vincent[1] vorgeschlagenen Reagenzien, und zwar: Chromi-, Ferri-, Cobaltichlorid, Nickelsulfat, Bleinitrat, Cadmiumbromid, Stanno- und Cuprichlorid, gaben mit Dimethylamintartrat keine brauchbaren mikrochemischen Reaktionen.

Trimethylamin.

KBiJ rote und rotbraune, sehr oft sechsseitige, längliche Krystalle, die kleiner sind als die bisher durch KBiJ erhaltenen (Fig. 13). Diese Krystalle erreichen eine Größe bis 20 μ. Oft entsteht ein amorpher Niederschlag, von welchem sich leichte, sechsseitige, sternartige Krystalle losreißen, um nach einigen Minuten zu verschwinden. Manchmal entstehen Prismen (40 μ lang, 5 μ breit).

---

[1] C. Vincent, Notes sur les réactions produites sur la dimethylamine aqueuse sur les dissolutions métalliques. Bull. de la soc. chim. de Paris, *33*, 156.

AuCl wenig charakteristische, gelbliche Dendrite.

AuBr purpurrote Nadeln (20 μ), sehr oft zu dreien verwachsen, auch Krystalle von dreieckigem Querschnitt (Fig. 14). Manchmal Tafeln und blätterähnliche Gebilde.

AuJ schwarze, krystallinische Gebilde (Fig. 15).

JJK gelbbrauner, amorpher Nd.

J gelbbraune Tropfen oder dunkler, amorpher Nd.

KHgJ farblose, flügelartige Gebilde (Fig. 16), gerade Auslöschung, 60 bis 70 μ.

PtCl gelbe, quadratische oder sechsseitige Tafeln.

PtBr roter, mikrokrystallinischer Niederschlag, manchmal Gebilde der Fig. 14.

PtJ schwarzer, nicht charakteristischer Nd.

PMo hauptsächlich amorph, selten Nd. der Fig. 5.

PWo weiß, amorph.

SiWo hauptsächlich amorph, selten mikrokrystallinisch.

Pi hellgelbe Nadeln und Prismen, 15 μ L., 5 μ B.

HgCl farblose Prismen und Tafeln, recht- und schiefeckig.

KCdJ Stäbchen bis 25 μ.

$NaJ + KNO_2$ dunkler, amorpher Nd.

Mit KFeCN + HCl, MgP, UAc, PdCl, Chlorjod, Chloranil, $CdCl_2$, $SnCl_4$, $CuCl_2$, $Al(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, Ge und $(COOH)_2$ unbrauchbare Reaktionen.

Äthylamin.

KBiJ im Überschuß Stäbchen (Fig. 17), rhombische Gebilde, 20 μ.

AuCl Nadeln parallel verwachsen, 20 μ; gerade Auslöschung. Dichroismus (gelb und hellgelb).

AuBr hauptsächlich Nadeln und rhombische Gebilde (Fig. 18) roter Farbe. Größe bis 70 μ. Gerade Auslöschung. Schiefer Winkel der Plättchen 63°.

AuJ schwarzer, krystallinischer Nd., oft rhombische Krystalle, seltener sechsseitige, bis 15 μ.

JJK amorpher, dunkler Nd.

PtCl (Konz.) gelbe Krystalle (Fig. 19) bis 1000 μ; oft Nadeln.

PtBr rote Gebilde (Fig. 20), bis 100 μ. Schiefer Winkel der Prismen 63°; gerade Auslöschung.

PtJ dünne schwarze Stäbchen (15 μ L., 2 μ B.), oft sternartig verwachsen.

PMo hauptsächlich krystallinisch (Fig. 5), wenig amorph.

PWo weißer, amorpher Nd.

Pi (Konz.) gelbe, flache Gebilde (Fig. 21) bis 1000 μ; manchmal rechteckige Tafeln und Sterne.

KHgJ, SiWo, KFeCN, UAc, PdCl, HgCl, Ge, Chloranil keine brauchbaren Reaktionen.

Diäthylamin.

KBiJ roter Nd., gewöhnlich Stäbchen 100 μ L., 10 μ B., selten rhombische Gebilde.

AuBr lange (600 μ), aber dünne (10 μ), gelbbraune Nadeln und Prismen.

AuJ schwarze, nadelförmige und netzartige Gebilde; quadratische Tafeln.

PtCl hellgelbe, manchmal grüngelbe Prismen und x-förmige Gebilde, 200 μ L., 10 μ B.

PtBr gelbe und braune Nadeln (500 μ L., 5 μ B.).

PtJ wie bei PtBr, jedoch kleiner, aber dunkler.

PMo amorpher und mikrokrystallinischer, weißer Nd.

PWo amorpher, weißer Nd.

SiWo weiße Nadeln, kreuzförmig verwachsen (25 μ L., 2 μ B.).

Pikrolonsäure in alkoholischer Lösung gelblichgrüner Nd., der in Nadeln und Prismen von schöner Fluoreszenz (20 μ L., 2 μ B.) übergeht.

PdCl, MgP und Pi keine brauchbare Reaktion.

KFeCN, UAc, Ge, Chloranil, HgCl reagieren nicht.

Triäthylamin.

KBiJ amorph. Bei Umkehrung der Reihenfolge der Reagenzien Tropfen, die schnell in Nadeln (bis 30 μ) übergehen, welche sternartig verwachsen sind (Fig. 22).

AuCl flache, gelbe Krystalle (Fig. 23) von gerader Auslöschung.

AuBr braunroter Nd., teilweise amorph, teilweise krystallinisch wie Fig. 23.

AuJ schwarzer Nd., anfangs amorph, auch Tropfen, später krystallinisch (dreieckiger, auch sternförmiger Querschnitt).

JJK amorpher Nd. oder Tropfen.

PtCl gelbe, sechsseitige Tafeln, zu vier verwachsen, auch quadratische Tafeln.

PtBr rote, quadratische Tafeln und Blätter bis 15 μ. Gerade Auslöschung (Fig. 24).

PtJ schwarzer, anfangs amorpher Nd., welcher in Sterne und Stäbe übergeht.

KFeCN quadratische und schiefwinkelige Platten, Prismen von gerader Auslöschung (Fig. 25).

Pi (Konz.) gelbe Nadeln, bis 100 μ, sternartig verwachsen.

J, KHgJ, PMo, PWo, SiWo, UAc keine brauchbare Reaktion.

PdCl, Ge, HgCl, Chloranil keine Reaktion.

Normaler Propylamin.

KBiJ orangerote Säulen und Tafeln von 10 bis 50 μ (Fig. 26); gerade Auslöschung; spitzer Winkel der Tafeln 70°.

AuBr ziegelrote Nadeln, 700 μ L., 15 μ B., Tafeln gewöhnlich quadratisch (bis 200 μ), teils gerade, teils schiefe (selten) Auslöschung. Auslöschungswinkel 77° (Fig. 27).

Pi (Konz.) Tropfen, selten gelbe Tafeln.

PtCl (Konz.) gelbe, lange (600 μ), aber dünne (20 μ) Nadeln.

PtBr rotbraune Nadeln und rechtwinkelige Tafeln.

PtJ schwarze (manchmal violettbraune) Sechsecke, polyedrische Gebilde, Sterne bis 50 μ (Fig. 28).

JJK, J keine brauchbaren Reaktionen.

PMo, PWo, Ge weiße, amorphe Nd.

KHgJ, Chloranil, KFeCN, MgP, UAc, PdCl, HgCl, SiWo reagieren nicht.

Isobutylamin.

KBiJ dasselbe mikroskopische Bild wie beim Propylamin.

AuBr rote Nadeln, sternartig verwachsen, 500 μ L., 15 μ B.

AuJ siehe Propylamin.

JJK amorpher Nd.

PtCl (Konz.) gelbe Nadeln, 50 μ L., 5 μ B., und Netze mikrokrystallinischer Gebilde, welche in große, quadratische Tafeln übergehen.

PtBr rotbraune Nadeln (500 μ L., 15 μ B.) und rechtwinkelige Tafeln (50 μ).

PtJ violett-schwarze Tafeln (50 μ), Fig. 29.

PMo kreuzartige, farblose, polarisierende Krystalle.

PWo teilweise amorpher, teilweise krystallinischer Nd. (15 μ), Fig. 30.

HgCl (Konz.) farblose Nadeln (150 μ L., 10 μ B.).

Pi gelbe, schiefe Tafeln.

J, UAc und Ge keine brauchbare Reaktion.

SiWo, MgP, PdCl, Chloranil keine Reaktion.

Isoamylamin.

KBiJ nadelartige und baumartige, ziegelrote Gebilde, selten rhombische Krystalle vom spitzen Winkel 53°; 25 μ.

AuCl gelbe, rechteckige Tafeln, welche Konglomerate bilden; 50 μ. Gerade Auslöschung (Fig. 31).

AuBr rote Nadeln, quadratische Tafeln zu vier verwachsen; zweiachsige Achsenbilder; gerade Auslöschung (Fig. 32).

AuJ schwarze, manchmal tiefblauviolette, quadratische Tafeln (50 μ).

PtCl wie AuCl.

PtBr wie AuBr; es kommen auch viereckige Tafeln vor.

AuJ granatschwarzer, hauptsächlich amorpher Nd.; seltene Nadeln und Tafeln.

JJK neben einem braunen, amorphen Pulver sechsseitige Sterne, die aus Nadeln oder Platten zusammengesetzt sind (10 μ).

KHgJ, PMo, PWo, SiWo weiße, amorphe Nd.

PdCl brauner, amorpher Nd.

MgP, UAc, Pi, Ge, HgCl, Chloranil keine Reaktion.

Alkoholische Pikrolonsäurelösung grünliche, sternartig verwachsene Nadeln (10 μ).

Hexylamin.

AuCl gelbe Nadeln und krystallinische, dichte Konglomerate.

AuBr ziegelrote Tafeln, reihenweise verwachsen bis 30 μ, gerade Auslöschung (Fig. 33).

AuJ braune Tropfen, die in violettschwarze Stäbe übergehen.

PtCl wie AuCl.

PtBr hellrote Tafeln, am öftesten vereinzelt, bis 10 μ.

PtJ braunschwarze Nadeln, miteinander verwachsen.

KHgJ, PWo weißer, amorpher Nd.

KBiJ rotbraune, zigarrenförmige Stäbchen, 10 μ L.

Pi (Konz.) amorpher, gelber Nd.

PMo amorpher, weißer Nd., aus welchem feine Nadeln sich ausscheiden, gelblichgrün, miteinander verwachsen, 25 μ L., 1 μ B.

SiWo gelblicher, amorpher Nd.

PdCl orangegelbe, dünne Plättchen bis 50 μ.

UAc, HgCl, KCdJ, Ge reagieren nicht.

Neurin.

KBiJ amorpher, roter Nd.

AuCl gelber, amorpher Nd.

AuBr roter, amorpher Nd.

AuJ schwarzer, amorpher Nd.

JJK dünne, braune, sternartig verwachsene Nadeln, die nicht polarisieren.

J dunkle Tropfen.

HgKJ und PWo gelbbrauner, amorpher Nd.

PMo amorpher Nd., neben den Gebilden der Fig. 5.

PtCl gelber, amorpher Nd.

PtBr roter, amorpher Nd.

PtJ brauner, amorpher Nd.

SiWo weißer, gelatinöser Nd.

PdCl amorpher, brauner Nd.

MgP, UAc, Ge keine Reaktion.

Pi mit dem Neurintartrat ein amorphes, beziehungsweise mikrokrystallinisches Pulver. Die freie Base liefert hingegen einen schön krystallinischen Nd., der aus kleinen (5 μ), rhombischen und quadratischen Gebilden besteht.

$(NH_4)_2CrO_4$ keine brauchbare Reaktion.

Chloranil reagiert mit dem Tartrat nicht; die freie Base erzeugt auf den Chloranilblättchen rote, rhombische Zeichnungen (Fig. 34, *a*); nach einer kurzen Weile verschwindet diese Zeichnung und es kommen viele grüne Stäbchen und Nadeln, sternartig verwachsen, zum Vorschein (Fig. 34, *b*).

II. Diamine.

Äthylendiamin.

Weinsäure scheidet Krystalle der Fig. 35 aus. 300 μ L., 100 μ B. Gerade Auslöschung.

KBiJ dünne, braune Stäbchen, nie Tafeln. 100 μ L., 2 μ B.

AuCl gelbe Krystalle bis 50 μ (Fig. 36).

AuBr feurigrote Tafeln, deren spitzer Winkel 88° beträgt; schiefe Auslöschung; Auslöschungswinkel 57°.

AuJ schwarzer, krystallinischer Nd. und kleine, dünne Stäbchen.

JJK brauner, amorpher Nd.

KHgJ anfangs Tropfen, die in Krystalle der Fig. 37 übergehen. Die Tafeln sind kettenartig verbunden. Größe bis 100 μ. Spitzer Winkel der Tafeln 78°. Gerade Auslöschung.

PtCl gelbe Pyramiden und Tafeln.

PtBr schiefe, gelbe Tafeln bis 15 μ, Auslöschung längs der Diagonale.

PtJ schwer krystallinischer Nd. (Fig. 38).

PMo weißer, mikrokrystallinischer und amorpher Nd.

PWo weißer, amorpher Nd.

SiWo schön krystallinischer und lichtbrechender Nd. (Fig. 39). Größe bis 50 μ. Schiefer Winkel der Tafeln 81°. Auslöschung der Tafeln längs der Diagonale; Auslöschungswinkel gegenüber den Stäbchen 55°.

PdCl liefert in Gegenwart von viel HCl kleine, ziegelrote Tafeln.

Pi gelbe, dünne Nadeln, auch Tafeln, rhombische Gebilde, gerade Auslöschung.

Ge gelber, amorpher Nd.

KCdJ, HBr, $CuCl_2$, J, KJ und $NaNO_2$ liefert keine brauchbaren Resultate.

KFeCN, MgP, UAc, HgCl, Chloranil und $CoCl_2$ reagiert nicht.

Pentamethylendiamin.

KBiJ liefert lange (100 μ L., 10 μ B.), rote Nadeln (Fig. 40). Nie waren Tafeln sichtbar. Die Stäbchen sind oft zusammengewachsen. Gerade Auslöschung. Diese Krystalle sind wenig beständig.

PtCl gelbe Krystalle (Fig. 41), 30 μ L., 15 μ B. Gerade Auslöschung.

PtBr rote Krystalle (Fig. 42), Größe bis 30 μ; teils gerade, teils schiefe Auslöschung; Auslöschungswinkel 11°; seltene, zweiachsige Achsenbilder.

PtJ braunschwarze Krystalle (Fig. 43), oft mit hellerem Rande.

JJK im Überschuß braune Stäbchen, 10 μ L., 5 μ B., schwach polarisierend.

AuCl große (bis 500 μ), dichroistische, gelbe Platten von rhombischem, sechsseitigen und trapezartigen Querschnitt (Fig. 44). Teils gerade, teils schiefe Auslöschung; Auslöschungswinkel 28°.

AuBr feurigrote Krystalle von hexagonalem und kubischen Querschnitt (Fig. 45). Die Sechsecke sind oft abgerundet, oft liegen sie aufeinander und verbinden sich zu Rosetten. Größe 50 μ. Schiefer Winkel der Tafeln 88°. Teils gerade, teils schiefe Auslöschung. Auslöschungswinkel 13°.

AuJ schwarze, reguläre Sechsecke (25 μ) neben länglichen, charakteristischen Gebilden bis 500 μ L., 50 μ B. (Fig. 46).

PMo und SiWo mikrokrystallinischer, auch amorpher Nd.

PWo, KFeCN und UAc weißer, amorpher Nd.

MgP schiefe Tafeln neben amorphem Nd.

PdCl brauner, amorpher Nd.

Pi gelbe, flache Platten, 500 μ L., 50 μ B., oft verwachsen. Schiefe Auslöschung. Auslöschungswinkel 14° (Fig. 47).

Chloranil reagiert mit dem Tartrat nicht; nach Zugabe von NaOH scheiden sich grünlichblaue Nd. aus, die an den Chloranilblättchen hängen. Durch Zugabe von Alkohol erhält man spitze, grüne Nadeln, die ein dickes Netz mit jenen braunen Nadeln geben, welche NaOH selbst mit Chloranil erzeugt.

KHgJ, HgCl, KCdJ, Chlorjod keine brauchbare Reaktion.

Ge reagiert nicht.

III. Hydramine.

Cholin.

KBiJ rotbraune Stäbchen, sechsseitige Tafeln, Rosetten, welche das polarisierte Licht nicht durchlassen. Größe 15 μ.

AuCl reine, gelbe Krystalle, kreuzartig verwachsen. 10 μ (Fig. 48).

AuBr roter, nicht charakteristischer Nd.; manchmal Sechsecke.

AuJ schwarzer, amorpher Nd.

JJK brauner, selten krystallinischer, gewöhnlich amorpher Niederschlag.

PtCl mikrokrystallinisches Pulver, neben quadratischen Tafeln (5 μ).

PtBr roter, amorpher Nd.

PtJ schwarzer, amorpher Nd.

PMo gelblicher, amorpher Nd., neben Stäbchen, quadratischen und sechsseitigen Täfelchen. Bei Umkehrung der Reagenzienordnung kreuzartige Gebilde.

PWo weißer, amorpher Nd., manchmal nichtpolarisierende, krystallinisch ausschauende kleine Gebilde.

SiWo gelblicher Nd., anfangs amorph, später — besonders bei Umkehrung der Reagenzienfolge — erscheinen Stäbchen, rhombische Tafeln und manchmal Gebilde der Fig. 49 von gerader Auslöschung.

KHgJ, KFeCN keine brauchbare Reaktion.

MgP, UAc, Ge reagieren nicht.

PdCl braunes, amorphes Pulver.

Pi nicht charakteristische, gelbe Stäbchen, 50 μ L., 15 μ B.

HCl farblose Gebilde der Fig. 50, bis 20 μ, schiefe Auslöschung, Auslöschungswinkel 39°.

KCdJ nicht polarisierende Gebilde der Fig. 51. Größe bis 50 μ.

Chloranil schwache, rhombische Zeichnung an den Chloranilblättchen; nachher treten blaue, dornartige Nadeln hervor. An der Umrandung der Chloranilblättchen erscheinen braune Nadeln.

J und $NaJ+KNO_2$ amorpher, schwarzer Nd.

Betain.

KBiJ bei Umkehrung der Reagenzienfolge rote, dünne Nadeln, die in Stäbe und rhombische Täfelchen übergehen. Schiefer Winkel 78°, Größe 20 μ.

AuCl gelbe Krystalle (Fig. 52), gerade Auslöschung, Größe 30 μ.

AuBr rotbraune, quadratische, kreuzförmige, sternartige Gebilde, Größe 5 μ.

AuJ schwarzer, amorpher Nd.

JJK und J amorpher, brauner Nd.

KHgJ amorpher Nd., der in rechteckige Tafeln (15 μ) und Stäbe übergeht.

PtCl (Konz.) gelbe Tafeln und Gebilde der Fig. 53, bis 50 μ, die das polarisierte Licht nicht durchlassen.

PtBr rote, quadratische Tafeln (10 μ), lassen gleichfalls das polarisierte Licht nicht durch.

PtJ schwarze Tafeln und Rhomben (5 μ).

PMo mikroskopisches Bild Fig. 5, neben amorphem Nd.

PWo weißer, amorpher Nd.

SiWo amorpher, weißer Nd., der in Krystalle von rhombischem und tafelartigen Querschnitt übergeht. Gerade Auslöschung 10 bis 15 μ.

KFeCN und HCl Krystalle der Fig. 54, bis 50 μ.

MgP, UAc, PdCl, Pi, Ge, HgCl, Chloranil reagieren nicht.

KCdJ nicht brauchbare Reaktion.

IV. Guanidine.

Methylguanidin.[1]

KBiJ anfangs mikrokrystallinischer Nd., nachher entstehen, besonders am Rande des Tropfens, orangerote Tafeln, Nadeln bis 200 μ L., 10 μ B.; teils gerade, teils schiefe Auslöschung (Fig. 55).

AuCl gelbe Stäbe, 400 μ L., 15 μ B., schiefe Auslöschung, Auslöschungswinkel 15°.

AuBr braunrote, längliche und quadratische Gebilde, 30 μ. Die länglichen löschen längs der Prismenkante aus, die quadratischen längs der Diagonale (Fig. 56).

AuJ schwarzer, amorpher Nd., auch quadratische Tafeln bis 5 μ.

KHgJ, PWo weißer, amorpher Nd.

PtCl gelbe, rechtwinkelige Tafeln und Prismen, 70 μ L., 10 μ B.

PtBr roter, mikrokrystallinischer Nd., Tafeln der Fig. 57, Nadeln. Gerade Auslöschung.

PtJ schwarze Tafeln, 5 μ.

PMo amorpher, auch mikrokrystallinischer Nd.

SiWo, KFeCN, Ge, HgCl, KCdJ, Chloranil, $AgNO_3$ reagieren nicht.

UAc, alkoholische Pikrolonsäure, MgP keine brauchbare Reaktion.

PdCl brauner, amorpher Nd.

Pi charakteristische Gebilde der Fig. 58, gelblichgrün, bis 500 μ L., 40 μ B.; schiefe Auslöschung, Auslöschungswinkel 17°.

V. Amidosäuren.

α-Amidovaleriansäure.

Folgende Gruppenreagenzien ergaben keine Reaktion: AuCl, AuBr, AuJ, PtCl, PtBr, PtJ, KCdJ, KBiJ, JJK, PMo, PWo, SiWo, Ge, KHgJ, Pi, UAc.

---

[1] Es wurde Methylguanidinnitrat mit einem Überschuß von Weinsäure zur Reaktion verwendet.

Von den Spezialreagenzien, und zwar von den Salzen der Schwermetalle gaben keine brauchbare Reaktion: $AgNO_3$, $HgCl_2$, $CdCl_2$.

$CuCl_2$ gab makroskopisch blaue, mikroskopisch farblose Nadeln, die miteinander verwachsen waren, bis 20 μ.

$Zn(CH_3COO)_2$ weißer, krystallinischer, nicht charakteristischer Nd.

VI. Pyridinderivate.

Parvolin.

Weinsäure liefert gelbliche Stäbchen von gerader Auslöschung, schwer löslich in Wasser.

KBiJ rotbrauner Nd. (Fig. 59); am Rande des Tropfens entstehen vereinzelte und verwachsene Nadeln *(a)*, 50 μ L. 30 μ B. Wird das Parvolintartrat vor Zugabe des KBiJ erwärmt, so erhält man kurze, dicke Gebilde *(e)* von gerader Auslöschung. Die Zugabe von HCl (wie bei Pyridin) liefert Sterne *(b)*, die bei genügender KBiJ-Anwesenheit dicker werden *(d)*; deren Teile haben die Form *(c)*. Nie wurden Tafeln wie beim Pyridin erhalten.

AuCl hellgelbe Nadeln, gewöhnlich sehr dünn und miteinander (in Gegenwart von HCl) verwachsen, wie in Fig. 60. Es entstehen auch sehr oft, besonders am Rande des Tropfens, Tafeln von schiefer Auslöschung, Auslöschungswinkel 68°, anscheinend monoklin. Größe 50 μ.

AuBr liefert dasselbe Bild, aber rot.

AuJ es kommen in schwarzer Farbe die Formen der Fig. 61 zum Vorschein.

JJK, J, KHgJ, Chlorjod amorpher, dunkler Nd.

NaJ und KNO_2 helle, sehr dünne Nadeln, bis 100 μ, spinngewebeartig verwachsen, dichroistisch.

PtCl hellgelber Nd. (Fig. 62). Die Prismen treten vereinzelt auch sternartig verwachsen vor. L. bis 600 μ, B. bis 30 μ. Das Reiben mit einem Platindraht ruft die Reaktion schneller hervor. Anscheinend monoklin. Auslöschungswinkel 68°. Ähnlich reagiert PtBr. Die Krystalle sind kürzer, aber dicker.

PtJ schwarzer, amorpher Nd., der durch Erwärmen rhombische Tafeln liefert. Größe 5 μ (Unterschied des Bildes im Verhältnis zu Pyridin).

PMo, PWo, SiWo, Ge gelber, amorpher Nd.

MgP, UAc, Chloranil, $CuCl_2$ reagieren nicht.

KFeCN+HCl gelbe Rhomben, Tafeln (Fig. 63). Das Erwärmen beschleunigt die Reaktion. Nach einigen Minuten zerfließen die Krystalle, die übrigens denen, welche Pyridin liefert, ähnlich sind. Größe 25 μ. Schiefe Auslöschung.

PdCl liefert nur schwierig brauchbare Reaktion. Diese wird manchmal erzielt, wenn der Probetropfen mit HCl erwärmt wird und $PdCl_2$ in fester Form zugegeben wird; man erhält zuweilen lange, charakteristische, gelbe, dicke Nadeln (Fig. 64), welche sich neben dem nicht gelösten $PdCl_2$ gruppieren. L. bis 350 μ, B. bis 15 μ, optisch negativ.

HgCl farblose Sterne und Dendrite (50 μ), mit HCl angesäuert, schiefwinkelige Prismen von gerader Auslöschung. Mit $HgCl_2$ und NaJ wurde die für Pyridin charakteristische Reaktion nicht erhalten.

KCdJ liefert Tropfen.

Pi dendritische Gebilde bei gewöhnlicher Temperatur. Wird das Parvolintartrat vorher erwärmt, entstehen dünne Stäbchen (25 μ), die einzeln oder verwachsen auftreten.

Zweiter Teil.

In diesem Teile sollen diejenigen Alkaloide vom Standpunkt der mikrochemischen Analyse besprochen werden, die von Behrens nicht berücksichtigt worden sind. Es sollen jedoch nicht alle fehlenden Alkaloide hier behandelt werden, sondern diejenigen, die Baumert in der neuesten Auflage seiner gerichtlichen Chemie als diejenigen bespricht, welche öfters in der Praxis vorkommen. Für die weinsauren Lösungen dieser Stoffe wurden die im ersten Teile dieser Studien angeführten Reagenzien gebraucht. Die erreichten Resultate sind nur teilweise befriedigend; nur wenige Alkaloide gaben charakteristische Krystalle. Bei den nichtkrystallinischen Nieder-

schlägen habe ich deren mikroskopisches Bild aufgegeben, und zwar nebst der Farbe (unter dem Mikroskop) das äußere Aussehen, und zwar ob gelatinös, erdig usw., trotzdem ich derartige Resultate vom Standpunkt der mikrochemischen Analyse als negativ betrachte. Wenn dies dennoch geschehen ist, so liegt deren Ursache darin, daß diese Angaben sowohl zur Unterscheidung der Alkaloide untereinander, wie auch von den meistenteils krystallisierten Verbindungen des ersten Teiles dienlich sein können.

Bearbeitet wurden von den Pflanzenalkaloiden von bekannter Konstitution: Pilokarpin, Piperin, Koniin, Konhydrin, Pseudokonhydrin, Hyoscin; von den Pflanzenalkaloiden von unbekannter Konstitution: Kornutin, Ergotinin, Colchicin, Emetin, Lobelliin, Solanin, Solanidin, Chelidonin, Chelerythrin, Sanguinarin; von den Glykosiden: Strophantin und Digitalin; von anderen Bitterstoffen: Pikrotoxin, Santonin.

Pilokarpin.

AuCl gelbe Tropfen, die nach längerer Zeit in dünne Nadeln übergehen.

AuBr braune Tropfen, die gleichfalls in Nadeln von gerader Auslöschung übergehen.

AuJ dasselbe wie bei AuCl und AuBr; rotbraune bis schwarze Farbe des Nd. Manchmal treten diese Nd. zu sehr schönen Dendriten zusammen.

PMo, PWo, SiWo erdig-gelber, amorpher Nd.

Ge dunkler, kompakter Nd.

HCl, NH_3, $NaHCO_3$, Na_2CO_3, NaOH keine Ausscheidung,

KHgJ, KCdJ, HgCl dunkler, amorpher Nd.

Pi gelbe Tropfen.

JJK ziegelgelbe Tropfen.

BrBrNa gelblich-grünes Pulver.

KBiJ roter, amorpher Nd.

Piperin.

JJK brauner, amorpher Nd.

KBiJ ziegelroter, amorpher Nd.

SiWo weißer, amorpher Nd.

Alle anderen, von mir stets angeführten und gebrauchten Reagenzien gaben keine Fällungen.

Koniin.

Die Mikrochemie dieses Alkaloids wurde teilweise von Behrens angegeben. Ich habe diejenigen mikrochemischen Reaktionen des Koniins studiert, welche das Unterscheiden des Koniins vom Leichenkoniin ermöglichen könnten. Da Leichenkoniin das Cadaverin enthält, welches nach Ladenburg[1] mit dem Pentamethylendiamin identisch ist, könnte der Vergleich des mikrochemischen Bildes beider Substanzen zur Differenzierung beider Stoffe führen. Tatsächlich liefern diese Stoffe dieselben makrochemischen Reaktionsprodukte, die mikrochemisch ganz verschieden sind.

Reagens	Koniin	Cadaverin
KBiJ (gewöhnliche Reagenzienfolge)	amorph	Nadeln und Stäbchen
KBiJ (verkehrte »)	rhombisch	nie rhombisch
PtCl	Tropfen	Krystalle der Fig. 41
PtJ	Tropfen	Krystalle der Fig. 46
Chloranil	Rauten, spitzig	nie rautenförmige Gebilde
Pi.....	Tropfen	Tafeln, Fig. 47

Konhydrin.

AuCl, KHgJ keine brauchbare Reaktion.

AuBr rote, kreuzartig verwachsene Krystalle, dreieckige Tafeln; rhombische Tafeln von spitzem Winkel 64°. Gerade Auslöschung (Fig. 65).

AuJ schwarzer, amorpher Nd., der in Krystalle der Fig. 66 übergeht. Größe bis 150 μ.

PtCl rechteckige, gelbe Krystalle, 400 μ L., 15 μ B., gerade Auslöschung, Fig. 67.

PtBr anfangs amorph, später Krystalle bis 100 μ, dendritisch verwachsen; manchmal dreieckige Tafeln, auch braune Tropfen.

---

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., *19*, 2555.

PtJ tiefbrauner, amorpher Nd. und Tropfen, welche recht schnell in Krystalle (Fig. 68) übergehen.

PMo, PWo, UAc weißer, amorpher Nd.

SiWo anfangs amorpher, später mikrokrystallinischer Nd. Größe bis 5 μ.

Ge, Pi, KFeCN, HgCl, PdCl, KCdJ, Pikrolonsäure reagieren nicht.

KBiJ anfangs amorph, später krystallinisch, ohne charakteristische Formen. Bei umgekehrter Reagenzienfolge gleichfalls anfangs amorpher Nd., der diejenigen Krystallformen annimmt, die an Koniin erinnern. Größe bis 50 μ. Gerade Auslöschung. Fig. 69.

JJK brauner, amorpher Nd.

Chloranil reagiert mit dem Tartrat nicht; nach Zugabe von NaOH färbt sich die Flüssigkeit violett.

J amorpher, schwarzer Nd.

Pseudokonhydrin.

AuCl gelbe Tropfen.

AuBr rotbraune Tropfen, die nach sehr langer Zeit in Säulen von 1000 μ L. und 50 μ B. übergehen.

AuJ schwarzer, amorpher Nd.

PtCl gelbe Tropfen.

PtBr amorpher, dunkler Nd. und Tropfen.

PtJ schwarze Tropfen.

PMo, PWo gelblicher, amorpher Nd.

SiWo mikrokrystallinischer, weißer Nd.

Pi, KCdJ, PdCl, KFeCN, Pikrolonsäure, Chloranil, KHgJ reagieren nicht.

KBiJ bei umgekehrter Reagenzienfolge anfangs Tropfen, die zuweilen in Krystalle der Fig. 70 übergehen.

$NaJ + H_2O_2$ gelbe Tropfen.

JJK braunschwarzer, amorpher Nd. und Tropfen.

NH_3 schöne, amorphe, rhombische Tafeln (Fig. 71). Gerade Auslöschung. Größe 250 μ.

NaOH, $NaHCO_3$, Na_2CO_3 keine Ausscheidung.

Hyoscin.

AuCl gelbe Dendrite, 50 μ L., 15 μ B. (Fig. 72).

AuBr Krystalle schön verwachsen, gelber, roter und brauner Farbe, bis 500 μ, gerade Auslöschung (Fig. 73).

AuJ schwarzer, anfangs amorpher, nachher krystallinischer Nd.

PtCl gelbgrüne Nadeln, strauchartig verwachsen.

PtBr gelbe, rote und braune Dendrite, rhombische und sechsseitige Tafeln, 25 μ. Teils gerade, teils schiefe Auslöschung (Fig. 74).

PtJ amorpher und mikrokrystallinischer Nd.

PMo gelblichbrauner, amorpher Nd.

PWo und SiWo gelatinöser, farbloser Nd.

Pi gelber, amorpher Nd., nach dem Erwärmen nicht charakteristische Prismen, 100 μ L., 25 μ B.

Ge, KCdJ weißer, amorpher Nd.

BrBrNa gelber, amorpher Nd., nach dem Erwärmen Tropfen, nachher schön polarisierende, sternartig verwachsene Nadeln von 25 μ L. und 1 μ B.

KBiJ ziegelrotes, mikrokrystallinisches Pulver.

JJK roter, amorpher Nd.

KHgJ dunkler, amorpher Nd.

HgCl keine brauchbare Reaktion.

UAc und Chloranil reagieren nicht.

NH_3 gelber, amorpher Nd.

NaOH farblose Tropfen.

$NaHCO_3$ und Na_2CO_3 weißer, amorpher Nd., auch Tropfen.

Kornutin.

PtCl, PtBr, PtJ, AuBr, AuJ dunkle, amorphe Nd.

BrBrNa und JJK feine, gelbe, amorphe Nd.

Keine Reaktion wurde erhalten mit AuCl, PMo, PWo, SiWo, Ge, Pi, KHgJ, KCdJ, KBiJ, HgCl, UAc, NH_3, NaOH, $NaHCO_3$, Na_2CO_3.

Tabellarische Zusammenstellung der mikrochemischen Reaktionen einiger Alkaloide (amorpher Nd.).

Reagens	Emetin	Lobelliin	Solanin	Solanidin	Ergotinin	Sanguinarin	Colchicin
AuCl	gelb	gelb — später Tropfen	—	gelb	gelblich	orange	gelb [1]
AuBr	rot	orangegelb	orange	gelbrot	gelb	»	ziegelrot
AuJ	braun	gelbbraun	rotbraun	rotbraun	rotbraun	rotbraun	braun
PtCl	gelb	gelb	gelblich	gelb	gelblich	gelb	gelb
PtBr	chokolade	gelborange	orangegelb	gelbrot	gelb	orange	ziegelrot
PtJ	ziegelrot	ziegelrot	orangerot	ziegelrot	ziegelrot	braunrot, auch Tropfen	»
KHgJ	schmutziggelb	schmutziggelb	weiß	gelb	dunkelgelb	orange	—
Pi	gelblichgrün	gelblichgrün	gelblichgrün	gelblichgrün	gelblichgrün	»	—
Ge	dunkelgelb	dunkelgelb	weiß	gelb	weiß	gelb	weiß
PMo.....	gelblich	gelbbraun	gelblich	gelblich	hellgelb	orange	gelb
PWo	—	hell	farblos	»	»	»	»
SiWo	gelblich	farblos	gelatinös	»	»	»	»

$HgCl$	dunkelgelb	weiß	—	gelb	dunkel	orangegelb	—
$KCdJ$....	gelblich	»	—	»	»	gelb	—
JJK.....	ziegelgelb	gelb	gelb	gelbbraun	ziegelrot	braunrot	—
UAc.....	dunkel	—	—	weiß	gelb	orange	—
NaOH ...	gelb	weiß	weiß	»	weiß	weiß	—
Na_2CO_3 ..	»	»	»	»	»	»	weiß
$NaHCO_3$.	»	»	»	»	»	»	—
NH_3	»	»	—	»	»	»	weiß
BrBrNa ..	»	—	gelblich	gelbgrün	gelb	orange	gelb
		HCl in Gegenwart von Alkohol: gelber Nd., beziehungsweise Tropfen. $K_2Cr_2O_7$ gelber Nd.			Oft sechsseitige Knoten in den Nd.	HCl gelblichbraune Nadeln, 15 μ L., 1 μ B.	

[1] Trotz eines Überschusses von $AuCl_3$ und HCl.

Chelidonin.

AuCl amorpher, gelber Nd.; nach Zugabe von Alkohol und HCl rote, schön polarisierende Nadeln.

AuBr orangeroter, amorpher Nd.

AuJ brauner, amorpher Nd.

PtCl gelber, anfangs amorpher Nd., der in Säulen von 500 μ L. und 25 μ B. übergeht.

PtBr roter, amorpher Nd.

PtJ braunschwarzer, amorpher Nd.

PMo gelbbrauner, amorpher Nd.

PWo und SiWo heller, mikrokrystallinischer Nd.

Pi und Ge gelbbrauner, amorpher Nd.

HCl schöne, sechsseitige Tafeln, 25 μ, gerade Auslöschung (Fig. 75).

KBiJ, JJK roter, amorpher Nd.

KCdJ, HgCl, UAc weißer, amorpher Nd.

KHgJ, NH_3, NaOH dunkler, amorpher Nd.

Na_2CO_3, $NaHCO_3$ weißer, amorpher Nd., der langsam in glasige Tafeln von 25 μ Größe übergeht.

HNO_3 scheidet Stäbchen aus, 20 μ L., 5 μ B., baumartig, auch sternartig verwachsen.

Chelerythrin.

AuCl orangeroter, amorpher Nd.

AuBr roter, amorpher Nd.

AuJ rotbrauner, amorpher Nd.

PtCl, PtBr, PtJ neben einem gelben, amorphen Nd. kleine Nadeln. Alkohol und HCl sind ohne Einfluß auf die Krystallisation.

PMo orangeroter, fester, amorpher Nd.

PWo und SiWo gelber, gelatinöser Nd.

Ge, Pi gelber, amorpher Nd.

HCl kleine Nadeln bis 50 μ L., 1 μ B., zitronengelb; am Rande des Tropfens sammeln sie sich am ehesten; sind auch sternartig verwachsen.

KHgJ brauner, amorpher Nd.

UAc gelber, amorpher Nd.

JJK braune Nadeln nebst amorphem Nd.

KBiJ rotbraune Nadeln neben amorphem Nd.

HgCl chokoladefarbener, amorpher Nd.

NH_3 scheidet die Base ähnlich wie NaOH, $NaHCO_3$, Na_2CO_3 als dunkles, amorphes Pulver aus.

Strophantin.

Von den bisher stets gebrauchten Reagenzien erhielt ich mit keinem eine brauchbare, sichtbare Reaktion. Eine Ausnahme bildete Ge, welche ein weißes, amorphes Pulver lieferte.

Digitalin.

Durchwegs amorphe Niederschläge lieferten JJK (gelb), PMo und PWo (weiß), Ge (gelb), KBiJ (ziegelrot), UAc (weiß). Andere Reagenzien gaben keine Reaktion.

Pikrotoxin und Santonin.

Gaben keine einzige brauchbare, sichtbare Reaktion mit keinem von den bisher gebrauchten Reagenzien.

Dritter Teil.

I. Die Brechungsindices der weinsauren Alkaloide nach der Einbettungsmethode.[1] [2] [3]

Die Alkaloide werden heute fast ausschließlich nach dem Stas-Otto'schen Verfahren als weinsaure Alkaloide ausgeschieden. Die Brechungsindices dieser krystallinischen weinsauren Salze könnten zur Identifizierung eines Alkaloids dienen. Die Tatsache, daß die Bestimmung der Brechungsindices leicht durchführbar ist, daß hierfür minimale Substanzquantitäten genügen (Krystalle von 3 μ), welche unter Umständen

---

[1] Vergl. Kley, Zeitschr. für analyt. Chemie, XLIII, p. 160.

[2] Schroeder van der Kolk, Kurze Anleitung zur mikroskopischen Krystallbestimmung, 1898, p. 12.

[3] Weinschenk, Anleitung zum Gebrauche des Polarisationsmikroskops, II. Aufl., p. 36.

noch einmal verwendet werden können, erlaubten die Hoffnung, daß diese Methode von Nutzen sein könnte. Da ich bei der Herstellung krystallinischer, weinsaurer Alkaloide auf große Schwierigkeiten gestoßen bin, habe ich inzwischen nur die Indices der käuflich erhältlichen Alkaloide bestimmt. Als Einbettungsflüssigkeiten dienten die von Schroeder, Kley und Weinschenk empfohlenen organischen Indikatoren, deren Indices refraktometrisch bestimmt worden sind.

In den nachstehenden Tabellen bezieht sich die erste Zahl auf den Brechungsindex in der vertikalen Richtung der Prismenkante; dieselbe fällt zusammen mit derjenigen Schwingungsrichtung des polarisierten Lichtes, welche der kürzeren Diagonale des polarisierenden Nikols entspricht. Somit ist aus beiden Zahlen das optische Zeichen des Krystalles ersichtlich.[1]

1. Morphintartrat.....	1·54	1·64	Farblose Stäbchen und Platten, 20 μ L., 10 μ B. Gerade Auslöschung.
2. Thebainbitartrat ...	1·59	1·62	Farblose, dünne Stäbchen, 400 μ L., 5 μ B. Gerade Auslöschung.
3. Chinintartrat.....	1·67	1·61	Farblose, breite Stäbe und Platten bis 500 μ. Gute Spaltbarkeit. Gerade Auslöschung.
4. Cinchonidintartrat..	1·58	1·56	Farblose Stäbchen, 50 μ L., 10 μ B. Tafeln 20 μ. Gerade Auslöschung.
5. Koniintartrat.....	1·53	1·50	Lange, dünne, fächerartig verwachsene Nadeln und Stäbchen. Gerade Auslöschung.
6. Nikotintartrat	1·57	1·56	Seltene Stäbchen. Keine deutliche Krystallform. Gerade Auslöschung.
7. Hydrastintartrat ...	1·58	1·54	Platten bis 50 μ, Stäbchen 50 μ L., 15 μ B. Gerade Auslöschung.
8. Kokaintartrat.....	1·52	1·56	Platten bis 50 μ L., 25 μ B.; seltene Stäbchen. Gerade Auslöschung.

[1] Vergl. Kley, Zeitschr. für analyt. Chemie, XLIII, p. 160.

II. Die Brechungsindices der freien Alkaloide nach der Einbettungsmethode.

Kley hat für die Mehrheit der Alkaloide die Brechungsindices nach der Einbettungsmethode bestimmt; ein kleiner Teil dieser Stoffe fehlt in seiner Tabelle. Diese Lücke trachtete ich teilweise auszufüllen und gebe hiermit die erhaltenen Resultate an.

1. Solanin	1·52	1·53	Es war weder eine deutliche Krystallform, noch eine Spaltbarkeit sichtbar.
2. Solanidin	1·49	1·53	Schöne Stäbchen, 50 μ L., 10 μ B. Gerade Auslöschung.
3. Colchicin.....	1·63	1·65	Weder deutliche Krystallform, noch Spaltbarkeit sichtbar. Indices schwierig zu bestimmen.
4. Konhydrin	1·55	1·54	Flache Platten (100 μ). Gerade Auslöschung. Beide Indices annähernd dieselben, worin sich die Verwandtschaft zum flüssigen Koniin äußert.
5. Pseudokonhydrin	beide annähernd 1·55		Sehr dünne Nadeln, welche die Bestimmung der Brechungsindices erschweren. Gerade Auslöschung.
6. Ergotinin	1·58	1·59	Weder deutliche Krystallform, noch Spaltbarkeit. Löslich in allen Indikatoren. Indices schwer zu bestimmen.
7. Santonin	1·62	1·61	Platten bis 100 μ, Stäbe bis 150 μ. Gerade Auslöschung.

Am Schlusse dieser Arbeit statte ich meinem hochverehrten Lehrer, Herr Prof. Dr. Stephan R. v. Niementowski, meinen besten Dank ab für die zahlreichen, sehr geschätzten Weisungen und Ratschläge, die er mir zu erteilen die Güte hatte.

Inhalt.

Seite

Einleitung 965

Erster Teil 968

I. Monamine (Methyl-, Dimethyl-, Trimethylamin, Äthyl-, Diäthyl-, Triäthylamin, Propyl-, Amyl-, Hexylamin, Neurin) 969

II. Diamine (Äthylen- und Pentamethylendiamin) 977

III. Hydramine (Cholin und Betain) 979

IV. Guanidine (Methylguanidin) 981

V. Amidosäuren (Amidovaleriansäure) 981

VI. Pyridinderivate (Parvolin) 982

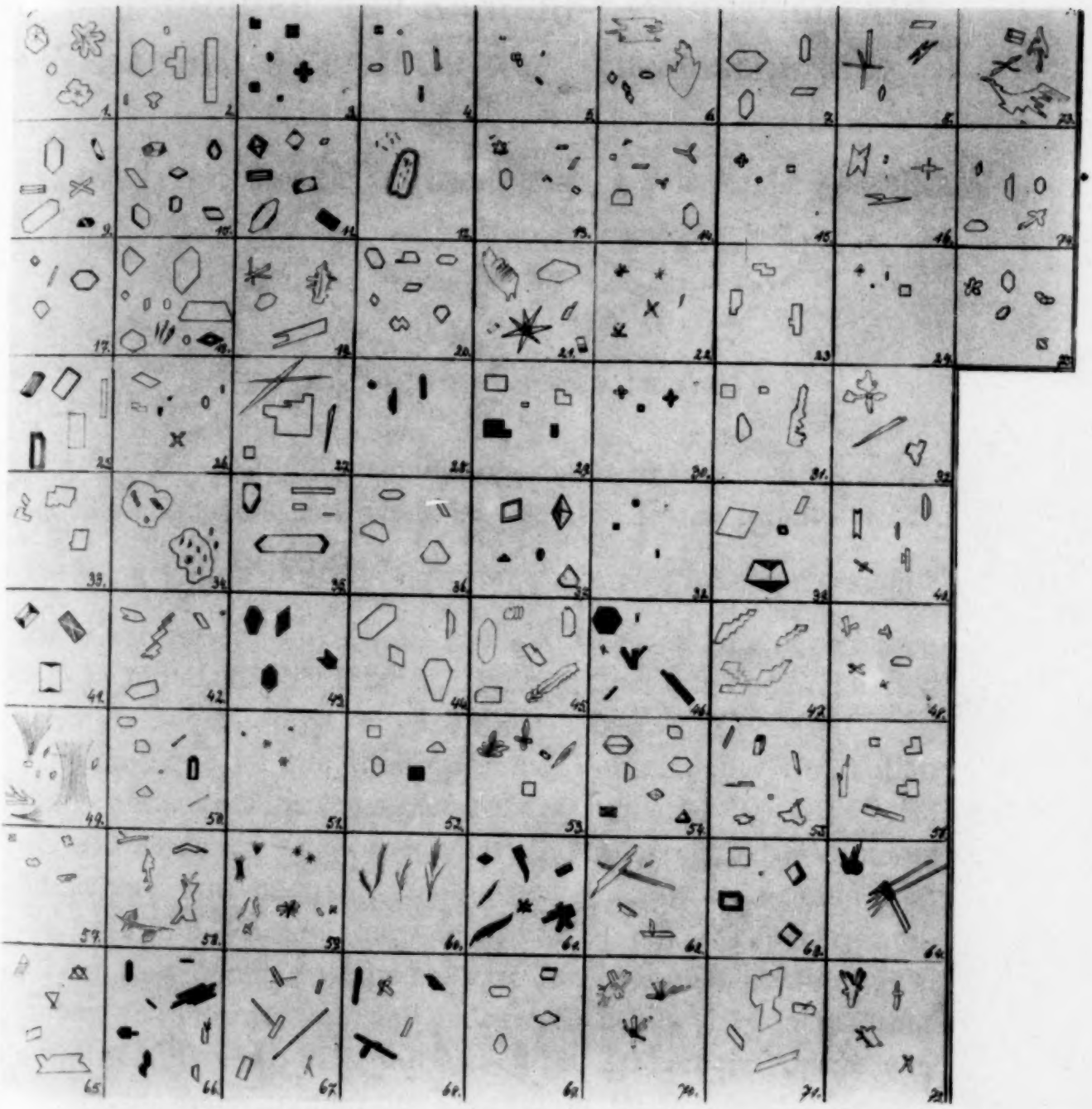
Zweiter Teil. (Mikrochemie des Pilokarpins, Piperins, Koniins, Konhydrins, Pseudokonhydrins, Hyoscins, Kornutins, Ergotinins, Kolchicins, Emetins, Lobelliins, Solanins, Solanidins, Chelidonins, Chelerythrins, Sanguinarins, Strophantins, Digitalins, Pikrotoxins, Santonins) . . . 983

Dritter Teil.

I. Die Brechungsindices der weinsauren Alkaloide nach der Einbettungsmethode 991

II. Die Brechungsindices der freien Alkaloide nach der Einbettungsmethode 993

Bolland, A.: Mikrochemische Studien.



Lichtdruck v. Max Jaffé, Wien.

Monatshefte für Chemie, Bd. XXIX, 1908.

Mitteilungen der Radium-Kommission der kaiserl. Akademie der Wissenschaften.

III.

Untersuchungen über die Radiumemanation. I. Volumen der Emanation

von

E. Rutherford.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juli 1908.)

Die Menge Radiumemanation, die in einem Gramm Radium im Gleichgewicht enthalten ist, ist eine festbestimmte Größe. Sie ist gegeben durch $\frac{q}{\lambda}$, wenn q die pro Sekunde erzeugte Emanationsmenge und λ die radioaktive Konstante der Emanation bedeutet. Nimmt man die Halbwertsperiode der Emanation zu 3·75 Tagen, so ist $\lambda = 2 \cdot 14 \times 10^{-6}\,\text{sec}^{-1}$.

Ich habe bereits mehrmals das Volumen der Emanation pro Gramm Radium (bezogen auf 760 *mm* und 0°) auf Grund der vorhandenen experimentellen Daten berechnet. Wohl die einfachste und nächstliegende Annahme zur Berechnung ist die, daß ein Radiumatom beim Zerfall ein α-Teilchen aussendet und damit zu einem Atom der Radiumemanation wird. Nimmt man ferner an, daß jedes α-Teilchen die Ionenladung $e = 3 \cdot 4 \times 10^{-10}$ E. S. E. mit sich führt, so berechnet sich, wie ich zeigte, das Volumen der Emanation zu 0·8 mm^3.[1] Neuere Arbeiten machten es jedoch wahrscheinlich, daß das α-Teilchen die doppelte Ionenladung, nämlich $2e$, trägt. Unter dieser Voraussetzung wird das Volumen nur halb so groß, als oben angegeben.[2]

---

[1] Rutherford, p. 288, second edition.

[2] Rutherford, Phil. Mag., p. 367, Oct. 1906.

Neuerdings habe ich in Gemeinschaft mit H. Geiger eine genaue Bestimmung der Zahl der α-Teilchen, die von einem Gramm Radium pro Sekunde ausgesandt werden, durchgeführt.[1] Anschließend wurde auch die Ladung eines α-Teilchens gemessen. Unter Benützung der erhaltenen Zahlen ergab sich nach unserer Berechnung das Volumen der Emanation zu $0 \cdot 57\ mm^3$. Diese Zahl liegt ungefähr in der Mitte zwischen den beiden zuerst mitgeteilten Werten.

Ramsay und Soddy[2] haben als erste eine direkte experimentelle Bestimmung des Volumens der Emanation in folgender Weise durchgeführt. Die Emanation wurde, nachdem sie zuerst soweit als möglich von den beigemischten Gasen befreit war, in einem Glasrohr vermittels flüssiger Luft kondensiert. Nach Entfernung der nicht kondensierten Gase mittels der Pumpe wurde die wieder gasförmige Emanation durch Quecksilber in ein Kapillarrohr zum Zwecke der Volumenbestimmung gedrängt. Aus der Größe des Gasvolumens nach zwei Tagen wurde das Volumen der Emanation pro Gramm Radium zu ungefähr $1\ mm^3$ berechnet.

Unter Benützung einer ähnlichen Methode wurde später eine Reihe von systematischen Volumenbestimmungen der Emanation von Ramsay und Cameron[3] durchgeführt. Als Resultat ergab sich, daß zirka $7 \cdot 07\ mm^3$ Emanation pro Gramm Radium vorhanden sind.

Die Verfasser bemerkten dazu, daß der von Ramsay und Soddy zuerst erhaltene Wert wohl aus dem Grunde zu klein war, daß nahezu die Hälfte der Emanation während der Ausführung der Versuche mit dem nicht kondensierten Gase weggepumpt worden war. Die experimentelle Volumenbestimmung der Emanation ($7 \cdot 07\ mm^3$) hat somit einen Wert ergeben, der von wesentlich anderer Größenordnung ist als der Wert, der sich durch die Berechnung ergibt ($0 \cdot 57\ mm^3$). Es ist von Wichtigkeit, den Grund für diese beträchtliche Abweichung des experimentellen Wertes vom theoretischen zu finden.

---

[1] Über diese Versuche ist bereits (18. Juni 1908) vor der Royal Society London berichtet worden.

[2] Ramsay und Soddy, Proc. Roy. Soc., 73, 346 (1904).

[3] Ramsay und Cameron, Journ. Chem. Soc., 1907.

Wenn sich der experimentelle Wert als richtig erweist, so wäre damit eine Reihe der radioaktiven Daten wie auch die Theorie, auf der die Berechnung beruht, zum mindesten in Frage gestellt.

Abgesehen von der Wichtigkeit, die dem erwähnten Punkte zukommt, ist die Abtrennung der Radiumemanation in reinem Zustand auch eine Sache von hoher praktischer Bedeutung. Reine Emanation ist nötig zu einem erfolgreichen Studium der physikalischen und chemischen Eigenschaften dieses so bemerkenswerten Gases.

Reine Emanation ist aber auch nötig für Versuche, wie sie von Cameron und Ramsay[1] angeregt und begonnen wurden. Die Radiumemanation wurde in diesen Versuchen mit Lösungen verschiedener Art in Berührung gebracht und das resultierende Produkt bestimmt.

Durch die außerordentliche Liebenswürdigkeit der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien wurde mir kürzlich ein Radiumpräparat zur Verfügung gestellt, das ungefähr 250 *mg* reines Radium enthielt. Versuche wurden sofort begonnen in der Absicht, die Emanation in reinem Zustande zu erhalten und ihr Volumen zu bestimmen. Im folgenden sollen der Kürze halber nur die Hauptresultate und einige Beispiele aus der großen Zahl der Messungsreihen mitgeteilt werden.

Behandlung und Reinigung der Emanation.

Zwei wesentlich verschiedene Methoden können zur Anwendung gelangen, um die Emanation von dem Radiumpräparat zu trennen. Die eine Methode besteht in Erhitzung des Präparats, die andere darin, daß man das Präparat in Lösung bringt. Beide Methoden kamen in Verwendung. Anfänglich befand sich das Präparat in einem Quarzkolben, der selbst von einem weiteren Quarzkolben umgeben war. Dieser wurde im elektrischen Ofen bis zu einer entsprechenden Temperatur erhitzt. Nahezu alle Emanation wird bei der Schmelztemperatur des Bariumradiumchlorids (zirka 830°) abgegeben.[2]

---

[1] Cameron und Ramsay, Journ. Chem. Soc., 1593 (1907).

[2] L. Kolowrat, Le Radium, No. 9, 317 (1907).

Man erhielt so während der Erhitzung eine äußerst geringe Menge des in hohem Grade radioaktiven Gases.

Das Volumen war so klein, daß es sich als nötig erwies, eine kleine Menge von Wasserstoff oder Sauerstoff in die Pumpe einzuführen, um dadurch das Gas völlig aus der Pumpe erhalten zu können.

Bei den weiteren Versuchen befand sich das Radium in Lösung in einem Quarzkolben. Die Emanation wurde zusammen mit der beträchtlichen Menge von Wasserstoff und Sauerstoff, der sich in der Lösung bildete, aus der Pumpe gepumpt. Wie in den Experimenten von Ramsay und Cameron wurde das Volumen vermindert, indem man den elektrischen Funken auf das Gas einwirken ließ. Der im Überschuß zurückbleibende Wasserstoff konnte durch Einführung der entsprechenden Menge Sauerstoff in derselben Weise reduziert werden. Die Emanation, vermischt mit etwa 1 cm^3 Wasserstoff, wurde dann unter Quecksilber in einem Glasrohr aufgefangen. Dieses Glasrohr enthielt reines Ätzkali, um etwa vorhandene Kohlensäure zu absorbieren.

Die Versuchsanordnung, welche zur Reinigung und Volumenbestimmung der Emanation diente, ist in Tafel I wiedergegeben. Die Anordnung besteht im wesentlichen aus einer Vorrichtung ähnlich dem Mac Leod'schen Manometer. An ein Kapillarrohr von 15 *cm* Länge und einem Durchmesser von 0·58 *mm* war ein langes Glasrohr von 30 *cm* Länge und einem Durchmesser von 1·2 *cm* angeschmolzen. Wenn das Reservoir *Z* bei geschlossenem Hahn *A* gehoben wurde, so wurde das Gas in dem Rohr *E* in das Kapillarrohr *F* gepreßt und sein Volumen konnte gemessen werden. Eine Luftfalle *R* verhinderte, daß Gase zwischen Quecksilber und Glasrohr in die Höhe steigen konnten.

Die Methode, die zur Reinigung der Emanation verwendet wurde, war die folgende: Das ganze System wurde zunächst soweit als möglich mittels einer Quecksilberpumpe leer gepumpt. Dann wurde die Emanation, vermischt mit etwa 1 cm^3 Gas, in das Rohr *C* unter Quecksilberverschluß eingebracht. Die nach außen durch Quecksilber gedichteten Hähne *A* und *B* waren geschlossen, während die Emanation durch Heben des

Quecksilbers durch den Hahn *H* und durch das Rohr *D*, dessen Wände mit einer Schicht Ätzkali bedeckt waren, in das Glasrohr *T* gepreßt wurde. Dieses U-förmige Rohr, dessen Volumen ungefähr $1 \cdot 5\ cm^3$ betrug, tauchte in flüssige Luft, so daß sich die Emanation darin kondensierte. Alle Emanation konnte leicht kondensiert werden durch wiederholtes Heben und Senken des Quecksilberspiegels in *D*. Darnach wurde der Hahn *B* geöffnet und alle nicht kondensierten Gase durch die Pumpe entfernt.

Weiter wurde der Quecksilberspiegel in *D* eingestellt, wie durch die punktierte Linie angegeben, und die Emanation nach Entfernung der flüssigen Luft für längere Zeit in Berührung mit dem Ätzkali gelassen. Dies bezweckte die Absorption der letzten Spuren etwa vorhandener Kohlensäure.

Zur weiteren Reinigung der Emanation wurde das U-Rohr *T* in ein Bad von Penthan gebracht, das vermittels flüssiger Luft auf eine Temperatur abgekühlt war, die zwischen dem Gefrierpunkt des flüssigen Penthans (—150° C.) und der Temperatur der flüssigen Luft (—186° C.) lag. Das ganze Röhrensystem wurde dann wieder völlig mittels der Quecksilberpumpe leer gepumpt, wobei allerdings ein Teil der Emanation flüchtig wurde und durch die Pumpe entfernt wurde. Wenn schließlich das Vakuum so tief als erreichbar war, wurde das Bad entfernt und der Hahn *B* geschlossen. Nach Öffnen des Hahnes *A* trat der größte Teil der Emanation in den Raum *E* ein. Das Volumen des U-Rohres *T* war nur gering, verglichen mit dem Volumen des Raumes *E*. Diese Versuche wurden im verdunkelten Zimmer ausgeführt. Damit war es möglich, den Zeitpunkt, wenn eine fast völlige Verdampfung der Emanation eingetreten, an dem plötzlichen Aufleuchten des Rohres *E* beim Eintritte der Emanation zu erkennen. Sobald dies beobachtet wurde, wurde der Hahn *A* geschlossen und die Emanation in die Kapillare gepreßt, wo ihr Volumen in regelmäßigen Zwischenräumen gemessen wurde.[1]

[1] Bei Durchführung der vorstehenden Versuche habe ich vielfach von den Methoden Gebrauch gemacht, wie sie von Sir W. Ramsay und anderen zur Handhabung kleiner Gasmengen in so vortrefflicher Weise entwickelt worden sind. Siehe auch Travers, Study of Gases.

Messungen der Radioaktivität.

Es ist für die Berechnungen von Wichtigkeit, die Menge Radiumemanation, die sich bei den einzelnen Versuchen im Kapillarrohr befand, genau zu kennen. Zu diesem Zwecke wurden vergleichende Messungen der γ-Aktivität der Emanation und des $RaBr_2$-Normalpräparats, das einen Wärmeeffekt von 110 *g*/cal. pro Gramm und Stunde gab, durchgeführt. Sobald die Emanation sich in dem Kapillarrohr befand, wurde die in dem U-Rohr und den Verbindungsröhren zurückgelassene Emanation völlig entfernt.

Mittels eines kleinen geschlossenen γ-Strahlen-Elektroskops, dessen Wände aus Blei bestanden, wurde dann die Aktivität der Emanation im Kapillarrohr ungefähr drei Stunden nach Einführung der Emanation gemessen. Das Elektroskop war 76 *cm* vom Kapillarrohr entfernt. Die so bestimmte γ-Aktivität gibt, verglichen mit der Aktivität des Normalpräparats, ein Maß für die vorhandene Emanationsmenge, und zwar bezogen auf die Emanationsmenge, die in 1 *mg* reinen Radiums im Gleichgewicht vorhanden ist. Bestimmungen der γ-Aktivität wurden täglich ausgeführt und diese Messungen zeigten, daß die Aktivität der hoch konzentrierten und auf ein kleines Volumen zusammengepreßten Emanation in der normalen Weise, nämlich innerhalb 3·75 Tagen, auf den halben Wert fiel. Die vorstehend beschriebenen Aktivitätsmessungen sind von grundlegender Bedeutung, wenn die Resultate auf irgendeinen Grad von Genauigkeit Anspruch erheben sollen. Die Annahme allein, daß alle Emanation, die sich innerhalb einer gewissen Zeit gebildet hat, aus der Radiumlösung entfernt wurde und sich im Kapillarrohr befindet, wäre nicht hinreichend gewesen. So blieb jedesmal ein kleiner Teil der Emanation zurück, wenn das Gas von einem Gefäß in ein anderes übergeführt werden mußte. Anfügen möchte ich noch, daß in fast allen Experimenten die Menge Emanation, deren Volumen und Aktivität gemessen wurde, der Menge entsprach, die in 60 bis 140 *mg* Radium im Gleichgewicht enthalten ist.

Die Menge, die während der Reinigung durch die Pumpe entfernt wurde, entsprach 20 bis 30 *mg* Radium.

Diskussion der Versuche.

Vorbereitende Versuche zeigten, daß das Volumen der Emanation sicherlich viel kleiner war, als die Experimente von Ramsay und Cameron ergeben haben. Die Reinheit der Emanation wurde in dem Kapillarrohr selbst spektroskopisch geprüft. Verwendet wurden äußere Elektroden, nämlich Zinnfolie, die um den oberen und unteren Teil des Kapillarrohres gewickelt war. Durch ein kleines Induktorium konnte das Gas im Rohr zum Leuchten erregt werden. Ein Hilger'sches Spektroskop für direkte Ablesung der Wellenlängen gestattete eine genaue Prüfung des Spektrums. In allen Vorversuchen zeigte das Spektrum den Charakter eines Bandenspektrums, das der Anwesenheit von Kohlensäure zugeschrieben werden mußte. Außerdem zeigten sich die Quecksilberlinien sowie gelegentlich auch andere äußerst schwache Linien. Besondere Vorsichtsmaßregeln wurden getroffen, um Kohlensäure fernzuhalten. Phosphorsäure wurde zum Dichten der Hähne an Stelle von Fett verwendet. Außerdem war, wie erwähnt, die Emanation vor Einbringung in das Kapillarrohr für längere Zeit in Berührung mit dem Ätzkali belassen.

Trotz aller dieser Maßregeln konnte die Emanation nicht von den letzten Spuren von Kohlensäure befreit werden. Es wurde auch versucht, die noch vorhandene Kohlensäure durch fraktionierte Destillation zu entfernen. Aber auch dieses Verfahren war nur teilweise erfolgreich. Es gewinnt den Anschein, als ob die Emanation gleichzeitig mit einem anderen Gas, das gegenwärtig ist, sich verdichtet und auch gleichzeitig mit diesem wieder verdampft, wenn die Temperatur steigt.

Nach einer großen Zahl von Versuchen zeigte es sich schließlich, daß die Emanation nach der ersten Reinigung 5 bis 24 Stunden in Berührung mit dem Ätzkali belassen werden mußte. Auf diese Weise konnte die Intensität des Kohlensäurespektrums genügend geschwächt werden, so daß das Spektrum der Emanation und anderer Gase deutlich hervortrat. Es war dann wohl nahezu reine Emanation vorhanden. Der Grund, warum das Gas so lange mit dem Ätzkali in Berührung bleiben muß, ist nicht recht ersichtlich. Vielleicht

geht die Absorption der Kohlensäure nur sehr langsam vor sich. Es ist aber auch denkbar, daß das beobachtete Spektrum in Wirklichkeit dem Kohlenmonoxyd und nicht der Kohlensäure zuzuschreiben ist. Gerade über diesen Punkt herrscht eine beträchtliche Meinungsverschiedenheit. Wenn das vorhandene Gas wirklich CO ist, so müßte es erst unter der Einwirkung der Emanation in CO_2 verwandelt werden, um von dem Ätzkali absorbiert werden zu können. Das würde erklären, warum der Absorptionsprozeß so langsam vor sich geht.

Soweit meine Erfahrung reicht, sind als wesentliche Bedingungen für eine zweckmäßige Behandlung der Emanation die folgenden zu bezeichnen. Die beigemischten Gase müssen bei einer Temperatur, die gerade unterhalb des Verdampfungspunktes der Emanation liegt, weggepumpt werden. Die Temperatur muß also höher sein als die Temperatur der flüssigen Luft. Von Wichtigkeit ist weiter, daß die Emanation für längere Zeit mit dem Ätzkali in Berührung ist. Ich vermute, daß der hohe Wert, der für das Volumen der Emanation von Ramsay und Cameron erhalten wurde, sich infolge der Anwesenheit fremder Gase ergab, die sich mit der Emanation in der flüssigen Luft kondensiert hatten.

Über die Volumenänderungen der Emanation.

Ramsay und Cameron (l. c.) geben eine Reihe von Beispielen der Volumenänderung, die sie im Laufe ihrer Experimente beobachteten. Das Volumen des Gases im Kapillarrohr verkleinerte sich rasch auf ungefähr die Häfte während der ersten beiden Stunden. Späterhin verringerte sich das Volumen langsamer.

Bei meinen Versuchen konnte ich eine ganz ähnliche Erscheinung beobachten. In einzelnen Fällen zog sich das Volumen während mehrerer Stunden auf weniger als die Hälfte zusammen. Nach dieser ersten Kontraktion zeigte sich nur wenig Änderung im Verlauf einer Woche. In anderen Fällen zeigte sich dagegen eine Volumenvergrößerung an Stelle einer Verminderung. Manchmal vergrößerte sich das Volumen im Verlauf einiger Stunden auf den doppelten ursprünglichen Wert; es folgte dann eine langsame Kontraktion. Die erwähnten

Volumenänderungen stehen in vielen Fällen in keiner direkten Beziehung zu den Volumenänderungen der Emanation selbst. Denn das wahre Volumen der Emanation betrug manchmal nur etwa 20% des vorhandenen Gesamtvolumens. Es ist mit Schwierigkeiten verbunden, eine befriedigende Erklärung für das beschriebene Verhalten des Gases zu finden. Man könnte vielleicht annehmen, daß die mit der Emanation vermischten Gase entweder Verbindungen eingehen oder auch unter dem Einfluß der intensiven Strahlung der Emanation dissoziieren. Da Versuche über den Einfluß reiner Emanation auf verschiedene bekannte Gase nicht vorliegen, so können wir auch nur Vermutungen über die Natur der vorhandenen Gase und die Gründe für die Volumenänderungen aufstellen. Wenn beispielsweise Kohlendioxyd vorhanden ist und es würde dieses Gas in Anwesenheit der Emanation in Kohlenmonoxyd und Sauerstoff zerfallen, so müßte das Volumen sich vergrößern.

Ein anderer Faktor kann möglicherweise bei den Volumenänderungen eine wichtige Rolle spielen, besonders wenn es sich um nahezu reine Emanation handelt. Man nimmt bekanntlich an, daß die positiven und negativen Ionen, die sich in einem Gas bei gewöhnlichem Drucke bilden, eine große Zahl Moleküle um sich konzentrieren. Da nun die Emanation selbst und das mit ihr in Berührung befindliche Gas in hohem Maße ionisiert ist, so erscheint es wohl möglich, namentlich mit Rücksicht auf die rasche Bildung von RaC nach Einbringung der Emanation, daß das ursprüngliche Volumen sich infolge der Bildung einer großen Zahl der erwähnten Aggregate verkleinert. Es sind freilich noch eine Reihe spezieller Experimente nötig, um diese merkwürdigen und einzig dastehenden Volumenänderungen völlig zu erklären.

Experimentelle Ergebnisse.

Im folgenden sind einige typische Beispiele ausgewählt, die die anfänglichen Volumenänderungen illustrieren sollen. Das für alle Versuche benützte Kapillarrohr war aus Jenaer Borsilikatglas gefertigt. Das Rohr war völlig gleichmäßig weit,

und zwar betrug der Durchmesser 0·58 *mm*. Die Kapillardepression entsprach 14 *mm* Quecksilber. Das Glas nahm unter dem Einfluß der Emanation rasch eine braune Färbung an, nach längerer Zeit wurde es sogar völlig schwarz. Nach Erhitzen des Rohres bis zur Temperatur der Thermolumineszenz wurde aber das Glas wieder völlig durchsichtig. Vor jedem Versuche wurde das Kapillarrohr erwärmt, um das Glas von den anhaftenden Gasen zu befreien.

In allen Fällen zeigte sich, daß das im Kapillarrohr befindliche Gas innerhalb des Versuchsbereiches und der Versuchsfehlergrenze dem Boyle'schen Gesetz gehorchte.

Versuch 1.

Dieser Versuch gibt ein Beispiel für die Vergrößerung des Volumens, wie sie an beträchtlich unreiner Radiumemanation beobachtet wurde. Die im Kapillarrohr vorhandene Emanationsmenge entsprach, wie direkte Messungen zeigten, 67 *mg* reinen Radiums.

Zeit, verstrichen nach Eintritt der Emanation in das Kapillarrohr	Gasvolumen im Kapillarrohr unter Normaldruck und bei Zimmertemperatur
2 Minuten	0·154 mm^3
6 »	0·169 »
17 »	0·201 »
28 »	0·235 »
41 »	0·260 »
50 »	0·270 »
64 »	0·280 »
71 »	0·291 »
81 »	0·297 »
3·9 Stunden	0·346 »
21 »	0·355 »

Nach Ablauf von 21 Stunden wurde das Spektrum des Gases im Kapillarrohr untersucht. Das Kohlensäurespektrum war vorherrschend. Außerdem wurden Quecksilberlinien und einige weitere Linien beobachtet, die jedoch nicht mit Sicherheit identifiziert werden konnten. Das anfängliche Volumen

entsprach 67 *mg* Radium. Daraus berechnet sich das Volumen der Emanation, das einem Gramm Radium entspricht, zu $2 \cdot 3\ mm^3$. Das nach 3·9 Stunden erreichte Volumen entspricht $5 \cdot 2\ mm^3$ pro Gramm. Die Emanation war allerdings, wie die Spektralanalyse zeigte, keineswegs rein, sondern wohl mit beträchtlichen Mengen von CO_2 vermischt.

Versuch 2.

Dieser Versuch gibt ein Beispiel für eine Volumenverminderung. Die Emanation war ganz beträchtlich reiner als bei der zuerst mitgeteilten Messungsreihe; die Emanation stand vor der Einführung in das Kapillarrohr vier Stunden in Berührung mit dem Ätzkali. Die vorhandene Emanationsmenge entsprach 130 *mg* Ra.

Zeit, verstrichen nach Eintritt der Emanation in das Kapillarrohr		Gasvolumen im Kapillarrohr unter Normaldruck und bei Zimmertemperatur
2	Minuten	0·171 mm^3
5	»	0·169 »
10	»	0·165 »
18	»	0·158 »
26	»	0·150 »
37	»	0·135 »
56	»	0·126 »
70	»	0·120 »
91	»	0·106 »
5·9	Stunden	0·097 »
17	»	0·069 »
44	»	0·075 »
92	»	0·079 »
161	»	0·080 »
185	»	0·119 »
209	»	0·125 »
257	»	0·125 »

Das ursprüngliche Volumen der Emanation ergibt $1 \cdot 32\ mm^3$ für ein Gramm Radium. Unter Berücksichtigung des Zerfalles der Emanation während der Dauer des Versuches betrug das

Volumen nach Ablauf von 17 Stunden 0·59 mm^3 pro Gramm Radium. Nach dieser Zeit war der kleinste Wert erreicht.

Man sieht, daß das Volumen nach 17 Stunden auf beinahe 0·4 des ursprünglichen Wertes sich vermindert hatte. Nach diesem Minimalwert wuchs das Volumen wieder, wenn auch nicht ganz regelmäßig. Der Versuch erstreckte sich über 11 Tage. Nach Verlauf dieser Zeit wurde die Emanation, die diese ganze Zeit sich im Kapillarrohr befunden hatte, wieder in der gewöhnlichen Weise spektroskopisch untersucht. Ein ausgeprägtes Heliumspektrum war sichtbar, das alle charakteristischen Linien zeigte. Auch das Kohlensäurespektrum war vorhanden, doch war dessen Intensität gering im Vergleich mit der des Heliumspektrums. Außerdem wurden auch Quecksilberlinien und einige Linien unbekannter Herkunft gemessen. Wasserstofflinien wurden bei diesem Versuche wie auch in allen anderen nicht beobachtet. Es hat sich somit eine Bestätigung der bekannten Versuche von Ramsay und Soddy[1] ergeben. Diese fanden, das das Heliumspektrum in einem Rohre, das Emanation enthält, nach Verlauf einiger Zeit sichtbar wird.

Der Grund für das Anwachsen des Gasvolumens im vorliegenden Versuche nach dem Minimum ist damit offenkundig. Das aus der Emanation entstehende Helium wird wohl zunächst von den Glaswänden absorbiert, da die α-Teilchen, die identisch mit dem Heliumatom sind, mit großer Geschwindigkeit auf die Glaswände auftreffen. Dieses Helium wird aber allmählich wieder abgegeben und vergrößert somit das Volumen des schon vorhandenen Gases. Es kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, welche Menge Helium an den Glaswänden haftete. Wenn wir als wahres Volumen der Emanation den erhaltenen Minimumwert nehmen, d. i. 0·59 mm^3, dann müßte das Volumen des Heliums ungefähr das Dreifache dieses Wertes sein, angenommen, daß das ausgesandte α-Teilchen wirklich ein Heliumatom ist. Das am Ende der Versuchsreihe nach 11 Tagen beobachtete Volumen war 0·125 mm^3 und das Gas war wohl wesentlich Helium.

---

[1] Ramsay und Soddy, Proc. Roy. Soc., 42, 204 (1903).

Versuch 3.

Die Emanation war für diesen Versuch besonders sorgfältig gereinigt und war über 18 Stunden in Berührung mit dem Ätzkali. Die vorhandene Emanationsmenge entsprach 130 *mg* Radium. Das Anfangsvolumen betrug 0·097 mm^3, was 0·80 mm^3 pro Gramm Radium entspricht. Eine Volumänderung konnte während der ersten 15 Minuten nicht mit Sicherheit erkannt werden. Die Emanation wurde daraufhin wieder im U-Rohre, das völlig luftleer war, kondensiert und im Penthanbad gekühlt. Als die Emanation wieder in das Kapillarrohr zurückgebracht war, zeigte sich nahezu dasselbe Volumen als zuerst. Um die Reinheit der Emanation zu prüfen, wurde wieder das Spektrum des im Kapillarrohr befindlichen Gases untersucht. Es zeigte sich ein vorher nicht beobachtetes Spektrum, bestehend aus einer Reihe heller Linien. Dieses Spektrum rührte, wie fast mit Sicherheit angenommen werden darf, von der Emanation selbst her. Auch einige Kohlensäurebanden waren sichtbar. Es wurde sofort damit begonnen, die Wellenlängen der neuen Linien genau festzustellen. Ehe jedoch diese Messungen beendet waren, verschwanden die Emanationslinien und das Kohlensäurespektrum war wieder vorherrschend. Man konnte dann, nachdem das Kapillarrohr ausgepumpt, an der Phosphoreszenz und durch die Aktivitätsmessungen erkennen, daß fast alle Emanation an den Glaswänden haftete und nur ein Teil sich frei in gasförmigem Zustand befand. Die Emanation blieb zwei Tage an der Glaswand adsorbiert und wurde nur durch kräftiges Erhitzen teilweise wieder frei. Die Emanation war wohl infolge der elektrischen Entladung in die Glaswände getrieben worden.

Versuch 4.

Nachdem die Emanation in der gewöhnlichen Weise gereinigt war, wurde sie für fünf Stunden in Kontakt mit dem Ätzkali gelassen. Nach Einführung in das Kapillarrohr betrug das Volumen 0·126 mm^3. Das Volumen blieb für 20 Minuten nahezu konstant und begann dann langsam sich zu verkleinern. Nach 17 Stunden war ein Wert von 0·076 mm^3 erreicht.

Die anfänglich vorhandene Emanationsmenge entsprach 130 *mg* Ra. Somit betrug das Volumen 0·97 mm^3 für ein Gramm Radium. Das geringste Volumen der Emanation, das gemessen wurde, ergab 0·66 mm^3 pro Gramm Radium. Für den Zerfall der Emanation in der Zwischenzeit ist dabei Rechnung getragen.

Versuch 5.

Die bereits zu Versuch 4 verwendete Emanation wurde nochmals im U-Rohre kondensiert und dann für 24 Stunden in Berührung mit dem Ätzkali gelassen. Nach weiterer entsprechender Behandlung wurde die Emanation wieder in das Kapillarrohr gepreßt. Das anfängliche Volumen betrug 0·083 mm^3. Wie im Versuch 4, so blieb auch diesmal das Volumen in den ersten 20 Minuten nahezu ungeändert, um dann langsam sich zusammenzuziehen. Nach vier Stunden war das Volumen 0·046 mm^3.

Die vorhandene Emanationsmenge entsprach 79 *mg* Ra. Daraus ergibt sich, daß das ursprüngliche Volumen der Emanation 1·05 mm^3 pro Gramm Radium und das Volumen nach vier Stunden 0·58 mm^3 pro Gramm Radium betrug. Die Spektraluntersuchung zeigte wieder vor allem die Anwesenheit von CO_2; gleichzeitig traten wieder eine Reihe neuer Linien auf, die der Emanation zugeschrieben werden müssen. Die Wellenlängen dieser Linien wurden bestimmt. Nachdem die Entladung etwa zwei Stunden mit Unterbrechungen durch das Gas gegangen war, verschwanden die meisten der Emanationslinien. Es stellte sich heraus, daß wieder der größere Teil der Emanation von den Wänden des Kapillarrohres adsorbiert war, wie das bereits in einem früheren Experiment beobachtet worden war.

Daß das Kohlensäurespektrum besonders vorherrschte, kann, wie ich glaube, nicht durch die Annahme erklärt werden, daß eine beträchtliche Menge dieses Gases, vermischt mit der Emanation, schon vor dem Einsetzen der Entladung vorhanden war. Es wird diese Erscheinung vielmehr einer Erzeugung dieses Gases durch die elektrische Entladung

zuzuschreiben sein, vermutlich der Zersetzung einer Spur organischer Substanz auf der Quecksilberoberfläche.[1] Diese Annahme findet eine Stütze in der Tatsache, daß das Kohlensäurespektrum ebenso deutlich beobachtet wurde, wenn praktisch die Emanation und alle beigemischten Gase durch die Pumpe entfernt waren.

Ich hoffe, in einer späteren Arbeit auf das Spektrum der Emanation unter verschiedenen Bedingungen und andere damit zusammenhängende Versuche zurückzukommen. Während der vorliegenden Versuche wurde dieses Spektrum nur nebenbei bei Prüfung der Reinheit der Emanation erhalten.

Einige Bemerkungen, die Kondensation der Emanation betreffend.

Wenn die Emanation sich in nahezu reinem Zustande befindet, so kondensiert sie sich mit großer Schnelligkeit an jeder Stelle, die unter ihren Verdampfungspunkt (—150° C.) abgekühlt ist. Befand sich die Emanation im U-Rohr, so verursachte das langsame Eintauchen des Rohres in flüssige Luft eine Kondensation der Emanation auf einem äußerst geringen Raum. Es trat diese Kondensation wohl gerade an der Stelle ein, an der das Glasrohr besonders dünnwandig war. Ein heller, phosphoreszierender Punkt zeigte sich und es erweckte beinahe den Anschein, als ob man die Emanation in flüssigem Zustand in Gestalt eines flachen Tropfens, der eine Oberfläche von etwa $^1/_2$ mm^2 besaß, sehen könnte. Diese auffallende Erscheinung konnte des öfteren beobachtet werden. Wenn die Emanation für einige Minuten auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt war, so verschwand der helle Fleck allmählich und die Emanation verteilte sich auf eine viel größere Oberfläche. Ramsay hat bereits beobachtet, daß die Emanation,

---

[1] Anmerkung bei der Korrektur. Spätere Versuche haben die Richtigkeit dieser Erklärung bestätigt. Wurde die in der beschriebenen Weise gereinigte Emanation in ein Spektralrohr mit Platinelektroden eingefüllt, so konnte während der Entladungen keine Spur des Bandenspektrums von Kohlendioxyd bemerkt werden.

die in flüssiger Luft kondensiert ist, durch anhaltendes Pumpen zum Teil entfernt werden kann. Diese Tatsache beweist, daß bei dieser Temperatur die Emanation einen ganz merklichen Dampfdruck besitzt. Weit deutlicher tritt diese Erscheinung hervor bei Verwendung eines Penthanbades, wo die Temperatur des Bades den Kondensationspunkt der Emanation nur um etwa 20 bis 30° C. überschreitet. Jeder einzelne Hub der Pumpe entfernt in diesem Falle einen nicht unbeträchtlichen Teil der Emanation.

Ein weiterer merkwürdiger Effekt wurde beobachtet. Wenn die Emanation zunächst in dem U-Rohr kondensiert war, so zeigte sich nach Verlauf von etwa zehn Minuten, daß ein Teil der Emanation auch in den Raum des Rohres, der sich außerhalb der flüssigen Luft befand, diffundiert war und sich dort kondensierte. Das Leuchten des Rohres war gerade da, etwa 5 *mm* über dem Spiegel der flüssigen Luft, am hellsten. Diese Erscheinung ließe sich erklären, wenn man annimmt, daß die Phosphoreszenzfähigkeit des Glases bei tiefen Temperaturen eine geringere ist. Dem widerspricht allerdings die Beobachtung, daß der obere Teil auch dann zunächst noch heller erscheint als der übrige Teil des Rohres, wenn man das ganze Rohr in flüssiger Luft kühlt.

Die beschriebenen Versuche zeigen deutlich, daß die Emanation auch weit unterhalb ihrer Verflüchtigungstemperatur noch einen beträchtlichen Dampfdruck besitzt. Es herrscht infolgedessen eine beständige Verdampfung und gleichzeitige Wiederkondensation an den verschiedenen Stellen des Rohres. Der ganze Vorgang der Kondensation und Verdampfung kann infolge der Phosphoreszenz des Glases unter dem Einfluß der Emanation im verdunkelten Zimmer deutlich mit dem Auge verfolgt werden.

Zusammenfassung der Resultate.

Die Resultate, welche sich aus den Versuchen 2 bis 5 ergeben haben, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	Volumen der Emanation pro Gramm Radium [1]	
	bei Beginn des Versuches	am Ende des Versuches
2	1·32 mm^3	0·80 mm^3
3	0·80 »	—
4	0·97 »	0·66 »
5	1·05 »	0·58 »

Man ersieht, daß das kleinste Volumen, das bei Beginn eines Versuches beobachtet wurde, 0·80 mm^3 pro Gramm Radium betrug. Das kleinste nach der Kontraktion beobachtete Volumen war 0·58 mm^3. Der Wert, der für das anfängliche Volumen von Ramsay und Cameron gefunden wurde, betrug 7·07 mm^3, war also etwa neunmal größer als das kleinste anfängliche Volumen bei meinen Versuchen.

Die Beobachtung hatte ferner gezeigt, daß die Emanation während der ersten Stunden nicht merklich von den Glaswänden absorbiert wurde.

Aus diesem Grunde erscheint es berechtigt, als wahren Wert des Volumens nicht den anfänglichen, sondern den zu nehmen, der sich nach der Kontraktion ergab. Wie bereits bemerkt, führt die theoretische Berechnung des Volumens zu dem Werte 0·57 mm^3 pro Gramm Radium.

Die Übereinstimmung der vorliegenden Versuche, die 0·80, 0·66 und 0·58 mm^3 Emanation pro Gramm Radium ergaben, mit dem theoretischen Werte 0·57 mm^3 ist so gut, als man der Natur der Experimente nach erwarten kann. Wir haben bereits gesehen, daß man nur mit Schwierigkeit eine befriedigende Erklärung der anfänglichen Kontraktion finden

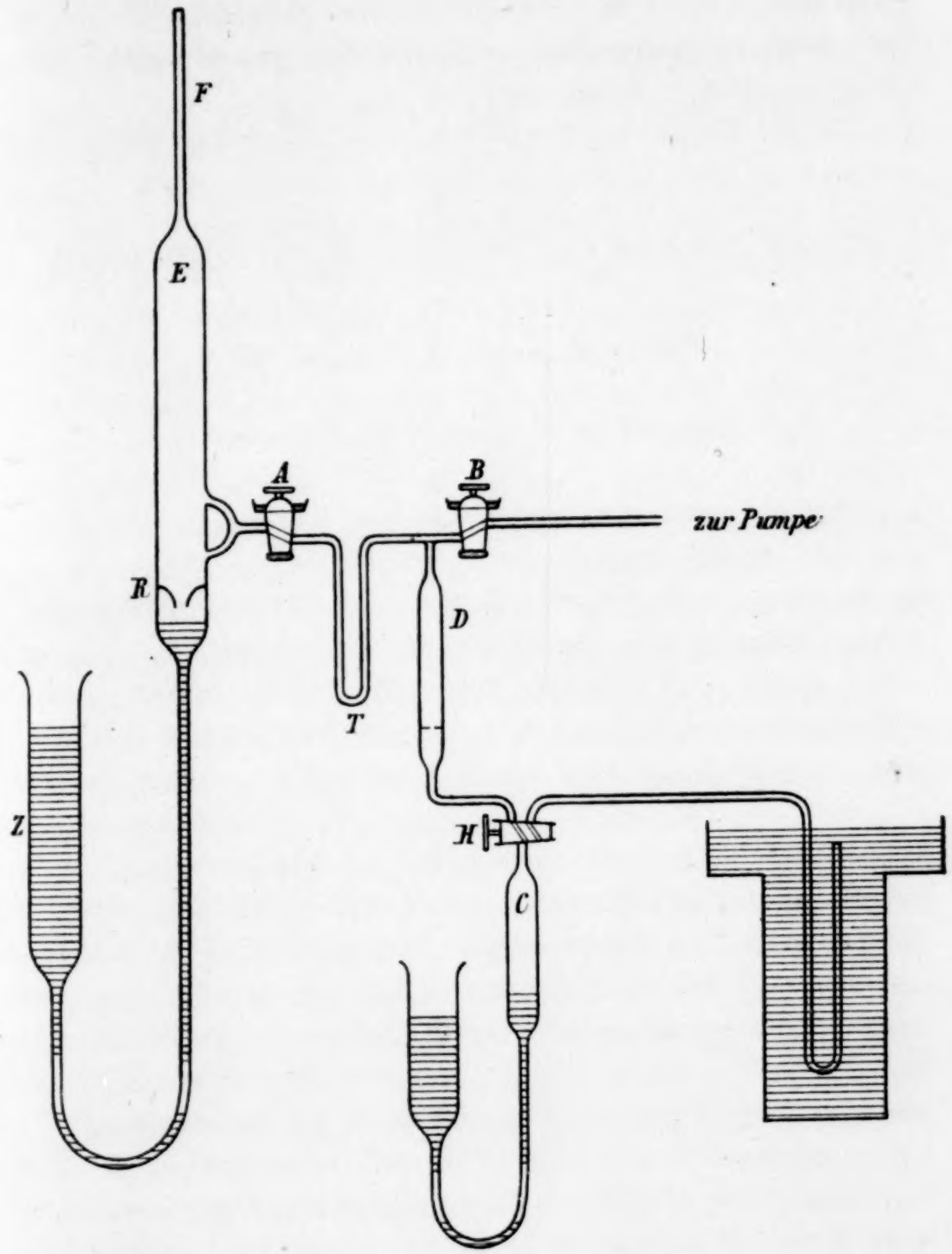
---

[1] Die hier gegebenen Volumina beziehen sich auf normalen Druck und eine Temperatur von 16° C. Eine kleine unbestimmte Korrektur sollte noch an denselben angebracht werden wegen der erwärmenden Wirkung der Emanation.

kann. Zur weiteren Klarlegung der Verhältnisse sind noch eine Reihe von Versuchen nötig.

Die vorstehend mitgeteilten Resultate sind nur vorläufige. Doch hoffe ich in einer späteren Arbeit eingehend über das Volumen der Emanation und die auftretenden Volumenänderungen berichten zu können.

Herrn T. Royds bin ich zu Dank verpflichtet für die vielseitige Unterstützung bei Ausführung der Versuche.


F
E
A
B
zur Pumpe
R
D
T
Z
H
C

Mitteilungen der Radium-Kommission der kaiserl. Akademie der Wissenschaften.

IV.

Beobachtungen über die Unbeständigkeit des Radiumbromids

von

Sir **William Ramsay**, K. C. B.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1908.)

Das mir durch die Güte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien gelieferte Salz[1] wog 0·388 *g* und war ursprünglich Bromid. Herr Dr. Brill, welcher so freundlich war, das Salz persönlich auf der Reise nach London zu besorgen, brachte die Nachricht mit, daß das Salz, als es in das Fläschchen hineingetan wurde, 0·5 *g* wog. Man hat sich natürlich gewundert, wieso sich das Gewicht nach kurzer Frist so sehr vermindert hatte.

1. Schon am Anfang des Monats November 1907 machte Dr. Brill eine Bestimmung der Radioaktivität dieser Probe, welche als *A* bezeichnet wird, indem er etwa 1·2 *mg* auf der Mikrowage abwog und die entladende Kraft des Präparats mit der einer etwas kleineren Menge von sehr reinem, wasserfreiem Chlorradium, *B*, verglich.

Das Gewicht von *A*, auf einer Mikrowage bestimmt, war 32·21 Skalenteile, das von *B* 21·49. Die Eimerchen, worin diese zwei Proben gewogen wurden, wurden in Glasröhren eingeschmolzen und nach vier Wochen wurde die entladende Wirkung der β- und γ-Strahlen untersucht. Die Aktivität von *A* war 107·2, wenn $B = 100$ gesetzt wird.

---

[1] Siehe über die Herstellung desselben: Sitzungsber. der kais. Akad. der Wiss. in Wien, 1908, p. 628.

2. Um diese Zahlen zu vergleichen, mußten beide Salze in Bromid übergeführt werden, indem sie mit reiner Bromwasserstoffsäure eingedampft wurden, bis die Gewichte sich als konstant erwiesen. Das Gewicht von *A* wurde dadurch von 38·21 bis 44·78 vermehrt, während *B* von 21·49 bis 28·10 zunahm. Also sind 21·49 Teile $RdCl_2$ 44·78 Teilen $RdBr_2$, alle beide wasserfrei, in betreff der entladenden Wirkung äquivalent.

3. Von diesen Zahlen kann man das Atomgewicht des Radiums in *B* berechnen; denn

$$21 \cdot 49(160+x) = 28 \cdot 10(71+x),$$

also $x = 218 \cdot 4$ = Atomgewicht von Ra. Das Chlorid war also annähernd rein.

4. Das Chlorid enthielt also 20·94 Gewichtsteile reines $RdCl_2$ oder (Ra = 226) 15·934 Gewichtsteile metallisches Radium. Nun waren die relativen Aktivitäten von *A* und *B* 107·2 und 100. Also enthielt *A*

$$15 \cdot 934 \times \frac{107 \cdot 2}{100} \text{ Gewichtsteile Radium} = 17 \cdot 081,$$

in 32·21 Gewichtsteilen. Dieses entspricht einem Gehalt an Bromid von 29·174 Gewichtsteilen oder

$$\frac{29 \cdot 174 \times 100}{32 \cdot 21} = 90 \cdot 6\%.$$

5. Da die ganze Menge 0·388 *g* betrug, enthielt das Präparat $0 \cdot 388 \times 0 \cdot 906\,g = 0 \cdot 3514\,g$ Radium als reines Bromid. Da aber das Gewicht sich nach der Proportion $\frac{44 \cdot 78}{38 \cdot 21}$ bei der Überführung in wasserfreies Bromid vermehrte, so entsprechen die 0·388 *g* 0·4547 *g* $RdBr_2$ oder 0·4971 *g* $RdBr_2 . 2H_2O$.

6. Dieses Salz war nur teilweise in Wasser löslich; es wurde in ein Kölbchen hineingetan, an eine Töpler'sche Luftpumpe angeschmolzen und die beim Auflösen gesammelten Gase separat untersucht. Während einiger Monate haben wir die Emanation gesammelt und zu verschiedenen Versuchen

angewendet, worüber in den »Trans. Chem. Soc.« für 1908 berichtet worden ist. Gelegentlich einer Änderung des Apparats haben wir etwas reine Bromwasserstoffsäure hineinpipettiert; das Präparat brauste auf und gab Kohlensäure ab. Wir mußten also schließen, daß das ursprüngliche Salz sich während der Zeit von etwa zwei Jahren seit seiner Bereitung in Carbonat verwandelt haben muß.

Es ist auch zu bemerken, daß die abgepumpten Gase, ehe die Bromwasserstoffsäure zugefügt worden war, aus lauter Wasserstoff und Sauerstoff bestanden; aber nach Addition der Säure wurden Bromdämpfe in großer Menge mit verhältnismäßig wenig Sauerstoff abgegeben. Nach ein paar Monaten aber hörte das Entweichen von Brom auf und es wurde, wie früher, normales Knallgas stetig entwickelt.

7. Noch eines möchte ich erwähnen. Bei dem Anschmelzen des Kölbchens im November 1907 war es nicht zu vermeiden, daß ich die Finger dicht an das Salz hielt; die Operation war aber rasch fertig und dauerte kaum 10 Minuten. Seitdem habe ich das Kölbchen fast niemals berührt. Etwa Mitte Juni ist die Haut meines Daumens und der zwei ersten Finger beider Hände hart geworden, so ungefähr wie nach einer vom Rudern erzeugten Blase; die Finger wurden etwas heiß und die Haut ist augenscheinlich abgestorben und trennt sich von der Unterhaut ab. Es war wenig schmerzhaft, bloß ein Mangel an Tastgefühl blieb zurück. Es ist wirklich zu bewundern, daß nach so langer Zeit die Wirkung der β- und γ-Strahlen erst zum Vorschein kam. Es zeigt jedoch, daß man bei der Behandlung solcher größeren Quantitäten von Radium nicht zu vorsichtig sein kann.

8. Die Gase, welche von dem Wiener Präparat bei der Behandlung mit Wasser entwichen (siehe Punkt 6), wurden sorgfältig gesammelt und analysiert. Die ursprüngliche Menge des Gases war $1 \cdot 312\ cm^3$. Es bestand aus

$$\left.\begin{array}{ll} CO_2 \ldots\ldots & 0 \cdot 015\ cm^3 \\ H_2 \ldots\ldots & 0 \cdot 047 \\ O_2 \ldots\ldots & 1 \cdot 125 \\ N_2 + He \ldots & 0 \cdot 125 \end{array}\right\} = 1 \cdot 312\ cm^3.$$

Der Rückstand von Stickstoff und Helium wurde gemessen, die Analyse summiert sich genau auf 100%.

Dieser Rückstand wurde mittels mit flüssiger Luft gekühlter Kokosnußkohle von Stickstoff befreit; das Spektrum von Helium war sichtbar, obgleich sehr schwach. Es scheint, als ob Wasserstoff und Helium zum größten Teil entwichen wären und daß etwas Luft an dem Salze haftete. Jedenfalls ist es bemerkenswert, daß so wenig Gas okkludiert war und daß Wasserstoff und Helium in so winzig kleiner Menge vorhanden waren.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich Herrn Dr. Brill sowie auch Herrn Alex. Cameron für ihre freundliche Hilfe während diesen Untersuchungen herzlich danken.

Zur Kenntnis der Magnetisierungszahlen seltener Erden

von

Dr. **Stefan Meyer.**

Aus dem II. physikalischen Institut der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1908.)

Die Kenntnis der bemerkenswerten magnetischen Eigenschaften der seltenen Erden hat in den letzten Jahren keine wesentliche Förderung erfahren. Der Grund dafür ist der, daß die Vorbedingung hierfür, die Reindarstellung der Individuen dieser Substanzen wegen der außerordentlichen Schwierigkeiten, die den Trennungen entgegenstehen, nur langsame Fortschritte macht.

In jüngster Zeit ist es aber C. Auer v. Welsbach[1] gelungen, die Spaltung einer dieser Erden, des Ytterbium's, in zwei neue Elemente, das Aldebaranium (Ad) mit dem Atomgewicht $\alpha = 172 \cdot 90$, und das Cassiopeium (Cp), $\alpha = 174 \cdot 23$, durchzuführen.

Dank seinem Entgegenkommen war es mir ermöglicht, an den reinsten Oxyden dieser Präparate Messungen der magnetischen Suszeptibilität nach der wiederholt beschriebenen Methode[2] mittels der eisenfreien Wage durchzuführen.

---

[1] Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wiss. in Wien, Bd. 116, Abt. IIb, p. 1425 (1907).

[2] Ebenda, Bd. 108, Abt. IIa, p. 171 und 861 (1899); — Bd. 109, Abt. IIa, p. 284 und 400 (1900); — Bd. 110, Abt. IIa, p. 541 (1901); — Bd. 111, Abt. IIa, p. 38 (1902); — Bd. 113, Abt. IIa, p. 1007.

Die Substanzen wurden als Pulver in einer kleinen Eprouvette verwendet, die in ein Magnetfeld von rund 10000 Gauß hing. Es bedeuten im folgenden:

μ das Molekulargewicht,
g die verwendete Gewichtsmenge in Gramm,
n die Zahl der Gramm-Moleküle, die bei der jeweiligen dichteren oder lockeren Pulveranordnung in einem Liter vorhanden wäre,
k die molekulare Suszeptibilität, wobei diese auf 1 Grammmolekül im Liter bezogen ist.

Substanz	μ	g	n	$k.10^6$	$k.10^6$ für das Element
Ad_2O_3	394	0·389	1·52	18·3	Ad ∞ **9·15**
Cp_2O_3	396·5	0·151	1·12	3·78	Cp ∞ **1·9**

Es wurde bereits darauf hingewiesen,[1] daß zwischen der Atomvolumen-Atomgewichtkurve und dem magnetischen Verhalten die Relation besteht, daß den Minimis und den diesen vorangehenden Teilen obiger Kurve die stärkst magnetischen Substanzen zugeordnet sind. Dementsprechend wäre anzunehmen, daß dem Aldebaranium ein kleineres Atomvolumen zukomme als dem Cassiopeium.

Wiederholt habe ich ferners auf den großen Parallelismus zwischen der Linienzahl des Spektrums und der Magnetisierungszahl einer Substanz aufmerksam gemacht, indem den stark magnetischen die linienreichen, den diamagnetischen linienarme Spektren entsprechen. Damit steht es in gutem Einklang, daß nach C. Auer v. Welsbach[2] das Spektrum des Ad weit linienreicher ist als das des Cp.

---

[1] Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wiss. in Wien. Bd. 108, Abt. IIa, p. 895 (1899).

[2] L. c., p. 1438.

Das Ytterbium,[1] dem ein Atommagnetismus $k.10^6 = 6$ zugeschrieben war, zerfällt sonach in das erheblich magnetischere Aldebaranium ($k.10^6 = 9$) und das minder magnetische Cassiopeium ($k.10^6 = 2$).

Auffallend erscheint es, daß nicht nur die Oxyde rein weiße Pulver sind, sondern überhaupt die Salze der beiden Körper nicht gefärbt sind,[2] wenn die Säure nicht gefärbt ist. Dies weicht von dem Verhalten der Salze der anderen stark magnetischen Elemente ab, da diese sich im allgemeinen durch besonders auffallende Farben bemerkbar machen (man denke an V, Cr, Mn, Fe, Co und Ni sowie an Ce, Pr, Nd, Sa, Gd, Ho, Er).

In jüngster Zeit ist es G. Urbain[3] gelungen, das Dysprosium in bedeutend reinerem Zustand zu erhalten als dieses Element bisher bekannt war. Er hat auch eine Bestimmung des spezifischen Magnetismus eines Sesquioxyds dieser Substanz durchgeführt und erhielt, bezogen auf die Masseneinheit, für $\varkappa' = 290.10^{-6}$.

Mit Recht vergleicht er diese Zahl mit den von mir seinerzeit für Holmium angegebenen Werten. Eine Gegenüberstellung der von G. Urbain für das Dysprosium angegebenen Spektrallinien mit den von F. Exner und E. Haschek an den Holmiumpräparaten durchgeführten Spektralaufnahmen[4] zeigt nämlich, daß so gut wie sämtliche Linien des Dy in obigem Ho-Spektrum in vergleichbaren Intensitäten enthalten sind.

Es fehlen im Spektrum des Holmiums von den 96 Linien G. Urbain's bloß die »ziemlich starke« Linie bei 2955·4 und die »starke« bei 2969·2 Angström-Einheiten. Die Fehlergrenze Δ von 0·2, die G. Urbain angibt, wird ferners überschritten bei den Wellenlängen 3170·4 ($\Delta = 0{\cdot}3$), 3385·9 ($\Delta = 0{\cdot}7$), 3591·3 ($\Delta = 0{\cdot}3$), 3594·8 ($\Delta = 0{\cdot}4$). Starke Unterschiede in

---

[1] Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wiss. in Wien, Bd. 110, Abt. IIa, p. 553.

[2] C. Auer v. Welsbach, l. c., p. 1436.

[3] C. r. *146*, p. 922, 1908.

[4] Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wiss. in Wien, Bd. 110, Abt. IIa, p. 487 (1901).

der Angabe über die Intensitäten weisen die Linien 3221·5 und 3266·4 auf. Die sehr starke Linie 3216·7 wird von G. Urbain dem Dy, von F. Exner und E. Haschek dem Y zugeschrieben.

Zieht man die Dysprosiumlinien aus dem Ho-Spektrum heraus, so erübrigen als starke Linien der Intensität über (3) (in der Bezeichnung von F. Exner und E. Haschek) die folgenden:

3156·61	(3)	3600·52	(3)	3982·13	(5)
3282·96	(3)	3629·54	(3)	3983·86	(4)
3289·47	(4)	3672·50	(3)	3984·40	(3)
3399·10	(3)	3674·28	(3)	3991·50	(3)
3407·92	(4)	3676·78	(3)	3996·85	(3)
3413·91	(3)	3698·39	(3)	4032·66	(3)
3441·10	(3)	3753·65	(3)	4046·15	(3)
3454·44	(3)	3796·87	(3)	4050·78	(3)
3456·15	(5)	3806·46	(3)	4073·32	(3)
3474·42	(4)	3810·87	(3)	4103·48	(6)
3484·91	(3)	3836·63	(3)	4111·52	(3)
3505·59	(3)	3853·19	(3)	4128·42	(3)
3509·26	(4)	3891·16	(8)	4129·59	(3)
3563·31	(3)	3898·71	(8)	4143·26	(3)
3563·87	(3)	3923·50	(3)	4168·11	(3)
3574·33	(3)	3931·69	(4)	4218·28	(3)
3577·04	(3)	3947·10	(3)	4225·36	(3)
3585·21	(3)	3954·70	(3)		
3585·95	(3)	3957·96	(3)		

Hierzu kommen noch 178 Linien der Intensität (2) und zahlreiche schwächere.

Das Restelement, das als Begleiter des Dy im Holmium vorhanden ist, besitzt also jedenfalls selbst auch eine ziemlich beträchtliche Linienzahl und wir dürfen nach der vorerwähnten Relation annehmen, daß ihm dementsprechend eine hohe Magnetisierungszahl zukomme. Dies folgt auch daraus, daß der Atommagnetismus des reinen Dysprosium nicht sehr viel höher ist als der des Holmium.

Berechnet man nämlich aus den Angaben Urbain's für den spezifischen Magnetismus ($\varkappa'$) den Molekularmagnetismus nach der Formel

$$k = \frac{\mu\chi'}{1000}$$

und setzt für das Molekularvolumen μ des Dy_2O_3 den Wert 370 (wobei selbst Fehler um mehrere Einheiten das Resultat nicht wesentlich beeinflussen), so ergibt sich für das Molekül

$$k.10^6 = 107 \cdot 3,$$

also der Atommagnetismus für Dysprosium

$$k.10^6 = \mathbf{53 \cdot 7}.$$

Die von mir seinerzeit untersuchten Präparate[1] lieferten Werte des Atommagnetismus von Holmium bis zu $k.10^6 = 50$ und ich bemerkte dazu, daß dieser größte Wert noch als untere Grenze anzusehen sei.

Dazu kommt, daß die Suszeptibilität hier nicht mehr ganz unabhängig von der Feldstärke erscheint, vielmehr mit abnehmender Intensität derselben ein wenig zunimmt.

Zwei Präparate Auer v. Welsbach's, ein Holmium- und ein Dysporosiumnitrat, deren jedes von ihm aus zwei Komponenten bestehend angesehen wurde, deren eine dem Ho- und dem Dy-Präparat gemeinsam ist, die anderen aber in beiden Substanzen verschiedene sind, ergaben

für Ho ..... $k.10^6 = 50,$
» Dy ..... $k.10^6 = 46.$

Dies weist abermals darauf hin, daß der stark magnetische Bestandteil den beiden Präparaten gemeinsam ist.

Es sei bei dieser Gelegenheit erwähnt, daß ich durch die Freundlichkeit L. Haitinger's und C. Ulrich's gelegentlich die Möglichkeit hatte, metallische Pulver von Yttrium-Erbiumgemisch sowie von Erbium-Holmiumgemisch zu untersuchen. Dieselben erwiesen sich nicht wesentlich magnetischer als die Oxyde, zeigten aber deutliche, wenn auch geringe Remanenz.

---

[1] L. c., Bd. 110, Abt. IIa, p. 551. — G. Urbain berechnet aus meinen Angaben Werte von $\varkappa'$ zwischen 173 und 250. Tatsächlich ergibt die Berechnung nach obiger Formel Werte zwischen 192 und 273 und der letztere ist von seinem Werte 290 nicht ganz so verschieden.

Auch die pyrophoren Cer-Eisen- und Lanthan-Eisenlegierungen C. Auer v. Welsbach's sind relativ schwach magnetisch.

Die Unmöglichkeit, aus den Elementen dieser Gruppe hochmagnetische Legierungen zu erhalten, ist damit natürlich nicht erwiesen. Es ist anzunehmen, daß man solche erzielen könnte, wenn im Sinne der Beziehung zum Atomvolumen, die ich aufstellen konnte,[1] Präparate besonders hoher Dichte hergestellt werden könnten; denn auch die Heusler'schen Manganlegierungen zeigen in dieser Hinsicht die gleiche Beziehung und büßen an Magnetisierbarkeit erheblich ein, wenn z. B. durch Erwärmung dauernde Dichtenverminderung herbeigeführt wird.

---

[1] Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wiss. in Wien, Bd. 109, Abt. IIa, p. 287 (1900).

Die Reindarstellung des Chitins aus Boletus edulis

von

Emil Scholl.

Aus dem pflanzenphysiologischen Institut der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juli 1908.)

I.

E. Winterstein[1] wirft in einer Arbeit über die Membranen der Pilze die Frage auf, ob sich das Chitin aus den Membranen der Pilze rein darstellen läßt, und kommt auf Grund der von ihm angestellten Versuche zu dem Ergebnis, daß dies vorläufig nicht möglich sei. »Die Pilze enthalten zweifellos einen Chitinkörper; derselbe ist aber stets von Kohlehydraten begleitet, die sich zum Teile leicht durch verdünnte Säuren oder Alkalien ausziehen lassen, daneben finden sich aber auch solche, welche erst durch konzentrierte Schwefelsäure leicht in Lösung gebracht und hierbei hydrolysiert werden«.

E. Gilson[2] stellte allerdings aus *Agaricus campestris* einen Körper dar, der in seiner Elementarzusammensetzung gut mit Chitin übereinstimmt, macht aber leider über das Verhalten seines Präparates gegenüber konzentrierten Alkalien keine Angaben und findet es bei der Darstellung dieser Substanz aus *Boletus* nicht für notwendig, eine Elementaranalyse durchzuführen. Im übrigen kommt er zu ähnlichen Resultaten wie E. Winterstein.

---

[1] E. Winterstein, Zur Kenntnis der in den Membranen der Pilze enthaltenen Bestandteile (II. Abhandlung). Zeitschrift für physiol. Chemie, *21*, 134.

[2] E. Gilson, siehe »Chemie der höheren Pilze«, Monographie von Dr. Jul. Zellner, p. 129; und E. Winterstein, l. c.

In jüngster Zeit hat sich mit der Frage der Gewinnung von Chitin aus Pilzen K. S. Iwanoff[1] beschäftigt. Er erhielt aus Membranen, die er aus *Boletus edulis* gewann, bei der hydrolytischen Spaltung mit Salzsäure nur etwa 40% salzsaures Glucosamin anstatt 75 bis 90%, und er gelangte zur Schlußfolgerung: »Die Analysen der Zellmembranen der Pilze ergaben in Bestätigung der Entdeckungen von E. Winterstein und E. Gilson die Gegenwart von Chitin, wobei anscheinend das Chitin mit einer nicht näher bestimmten stickstoffreichen Substanz verbunden ist«.

Gelegentlich einer Untersuchung über tierisches Chitin, die O. v. Fürth gemeinsam mit mir durchführte, machte ich die Wahrnehmung, daß das tierische Chitin in seinem Verhalten gegenüber konzentrierten Alkalien wesentlich andere Eigenschaften zeigt als die sogenannte Pilzcellulose. Beide ergeben aber die gleichen Spaltungsprodukte: Glucosamin und Chitosan.

Verfolgt man die ziemlich umfangreiche Literatur über das tierische Chitin, so wird man gewahr, daß man es, obwohl über die Konstitution dieses Körpers nur sehr wenig bekannt ist, mit einer Substanz von charakteristischen Eigenschaften zu tun hat. Unter anderem ist Chitin verschiedenster Herkunft immer in konzentrierten Alkalilösungen selbst nach tagelangem Kochen unlöslich. Wesentlich anders verhalten sich die von E. Winterstein[2] hergestellten »Pilzcellulosepräparate«. »Sie lösten sich zum großen Teile in kalter, verdünnter, fünf- bis zehnprozentiger Lauge«. Sie gaben nach der hydrolytischen Spaltung durch Salzsäure erst nach der Dialyse durch Pergamentschlauch Krystalle von salzsaurem Glucosamin etc.

Behandelt man feingepulverte, lufttrockene Pilze nach der Extraktion mit Alkohol, Äther und Wasser mit 5 bis 6% Lauge, so tritt zwar teilweise Lösung ein, jedoch enthält die Lösung keinen mit Chitin identischen Körper. Es fällt nun schwer, anzunehmen, daß die von Winterstein erhaltenen Präparate in

---

[1] K. S. Iwanoff, Über die Zusammensetzung der Eiweißstoffe und Zellmembranen bei Bakterien und Pilzen. Beiträge zur chem. Physiologie und Pathologie, Bd. I, p. 524.

[2] E. Winterstein, Zur Kenntnis der in den Membranen der Pilze enthaltenen Bestandteile (I. Abhandlung); Zeitschrift für physiol. Chemie, *19*, 537.

ihrer Zusammensetzung primär der Zusammensetzung der Pilzmembranen entsprechen, denn Winterstein ließ auf die Pilze Säuren und starke Oxydationsmittel, wie das Schulze'sche und Hofmeister'sche Gemisch, einwirken. Nun zeichnet sich aber gerade Chitin durch Indifferenz gegen Alkalien und leichte Angreifbarkeit durch Säuren aus. Diese letzteren Eigenschaften des Chitins gaben daher einen Fingerzeig, auf welchem Wege es möglich sein kann, aus Pilzen Chitin zu gewinnen, wenn die Membransubstanz der Pilze überhaupt mit dem Chitin identisch ist.

Kocht man die fein zerriebenen Fruchtkörper (Strünke und Hüte) von *Boletus edulis* abwechselnd mit Wasser und zehnprozentiger Kalilauge und schließt die Einwirkung von Säuren, die Hydrolyse herbeiführen könnten, aus, so gelangt man, wie weiter unten gezeigt wird, zu reinem Chitin, also auf einem relativ sehr einfachen Wege.

Interessant hierbei ist, daß bereits Braconnot[1] im Jahre 1811, zu einer Zeit also, wo das Chitin noch nicht bekannt war (es wurde erst 1823 von Odier in den Flügeln von Insekten und im Panzer von Crustaceen entdeckt),[2] durch Auspressen der frischen Pilze und Behandeln des Rückstandes mit Wasser, Alkohol und verdünnten Alkalien zu einer mehr oder weniger weißen, weichen, elastischen, geschmacklosen Masse gelangte, die er Fungin nannte. Inwieweit dieses Fungin, das auf dieselbe Weise wie das von mir gewonnene Chitin dargestellt wurde, wirklich mit dem Chitin übereinstimmt, bin ich nicht anzugeben in der Lage, da mir die Originalarbeit nicht zugänglich war.

Jedenfalls wurde der von Braconnot eingeschlagene Weg, wohl auf die Autorität Payen's hin, verlassen, und von da ab gebrauchten fast alle Untersucher von Pilzen etwa folgende Darstellungsmethode. Die Pilze wurden mit Alkohol und Äther extrahiert, hierauf mit Wasser, verdünnten Säuren

---

[1] Siehe E. Winterstein, l. c., und »Chemie der höheren Pilze« von Zellner, p. 123.

[2] Otto v. Fürth, Vergleichende chem. Physiologie der niederen Tiere, p. 471.

und Alkalien behandelt, dann folgte eine oft wochenlange Einwirkung von Schulze'schem oder Hofmeister'schem Gemisch in der Kälte. Es trat also, nachdem einmal Payen nach seiner Methode Analysenresultate erhalten hatte, die auf Cellulose gut stimmten, die Tendenz zutage, die Anwesenheit von Cellulose, respektive ihr verwandter Kohlehydrate anzunehmen und die Bemühungen aller Untersucher bis Gilson und Winterstein liefen darauf hinaus, die vermutete, aber durch die gewöhnlichen Reaktionen nicht nachweisbare Cellulose aufzufinden. Selbst De Bary,[1] dem die Eigenschaft der Pilzmembranen auffiel, daß sie nach dem Behandeln mit Kalilauge und darauffolgendem Digerieren mit chlorsaurem Kali und Salpetersäure die charakteristische Jodreaktion der Cellulose nicht zeigten, ebenso wie sie in Kupferoxydammoniak unlöslich waren, glaubte höchstens annehmen zu dürfen, daß eine besondere Form der Cellulose vorliege, die er Pilzcellulose nannte.

Gegen De Bary's Annahme einer Pilzcellulose wandte sich C. Richter[2] in einer vom Standpunkt meiner Untersuchung bemerkenswerten Arbeit, die im hiesigen Institut durchgeführt wurde. Er ließ verschiedene Pilze, darunter *Polyporus Ribes* und *fomentarius* einige Wochen in Kalilauge liegen und erhielt dann Violett- und Blaufärbungen nach der Einwirkung von Chlorzinkjod. Daraus folgerte er, daß die Membranen der Pilze aus Cellulose bestehen. Gilson's und Winterstein's Arbeiten erschienen erst einige Jahre später, die Annahme war mithin begreiflich. In Wirklichkeit dürfte auch C. Richter Chitin in Händen gehabt haben. Allerdings gibt weder die Pilzcellulose nach Winterstein, noch das von mir aus *Boletus edulis* dargestellte Chitin blaue oder blauviolette Färbungen mit Chlorzinkjod, doch ist es immerhin möglich, daß das Chitin aus obigen Pilzen die genannten Färbungen zeigt, wie ja auch tierisches Chitin keine einheitliche Reaktion mit Jod liefert.

---

[1] E. Winterstein, l. c.

[2] C. Richter, Beiträge zur genaueren Kenntnis der chemischen Beschaffenheit der Zellmembranen bei den Pilzen. Sitzungsber. der k. Akad. der Wissensch. in Wien, 83. Bd., p. 494.

Entgegen den Feststellungen aller dieser Autoren glaube ich, wie ich weiter unten auseinandersetzen werde, den Nachweis erbracht zu haben, daß die Membranen aus *Boletus edulis* aus reinem Chitin, das die Eigenschaften des tierischen Chitins zeigt, in höchstens ganz lockerer Bindung mit einem stickstofffreien Kohlehydrat bestehen und daß dies wahrscheinlich für alle chitinhältigen Pilze gilt, was in einer folgenden Arbeit nachzuweisen versucht werden soll.

II.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial verwendete ich die getrockneten Hüte und Strünke von *Boletus edulis*. Die sehr reinen Pilze stammten von einem Händler in Eisenstein im Böhmerwald.

Die lufttrockenen Pilze wurden fein gepulvert und mit der 20fachen Menge Wasser so oft ausgekocht, bis das Filtrat nahezu farblos ablief. Die beim Erkalten schleimig werdende Masse filtrierte an der Pumpe sehr langsam. Die Operation ließ sich durch die Anwendung gehärteter Filter beschleunigen. Am besten verfährt man so, daß nach einigen Stunden Absaugens die am Filter stehende Flüssigkeit vorsichtig abgegossen wird und die an das Filter angepreßte Substanz in eine Schale geblasen. Der Abguß wird neuerlich auf das gereinigte Filter gebracht und der Vorgang so oft wiederholt, als noch Flüssigkeit am Filter steht. Bei der Anwendung gehärteter Filter ist überdies eine Verunreinigung der Substanz durch Papierfasern vollkommen ausgeschlossen. Das Auskochen und Filtrieren von 1000 *g* Pilzen auf zwei Saugtrichtern von 18·5 *cm* Durchmesser nahm trotzdem einige Wochen in Anspruch. Die Anwendung der 20fachen Wassermenge ist unbedingt geboten. Arbeitet man mit weniger Wasser, so stellen sich dem Filtrieren unüberwindliche Schwierigkeiten entgegen.

Nach dem Auskochen mit Wasser bleibt ein gelblichgrauer Rückstand, der unter dem Mikroskop die Elemente der Pilzmembran deutlich erkennen läßt.

Diese so erhaltene Masse wurde mit der zehnfachen Menge Kalilauge (1:10) übergossen und wenigstens eine Stunde lang

gekocht. Beim Erwärmen trat fast sofort unter ziemlich starker Ammoniakentwicklung Dunkelbraunfärbung auf. Das Reaktionsgemisch ließ sich jetzt sehr leicht filtrieren. Der Rückstand wurde möglichst gut abgepreßt und nun so lange mit Wasser ausgekocht, bis das Filtrat nicht mehr gefärbt ablief. Nach drei- bis viermaligem Kochen erhielt ich ein licht weingelbes Filtrat. Der Vorgang, abwechselndes Auskochen mit Lauge und Wasser, mußte zirka viermal wiederholt werden. Nach dem letztmaligen Auskochen mit Kalilauge lief das Filtrat weingelb ab und gab mit Säure keine Trübung mehr. Die Substanz wurde noch mehrmals mit Wasser gewaschen und stellte dann eine gelblichgraue, plastische, mit Wasser aufquellende Masse dar. Unter dem Mikroskop ließ sich das Scheinparenchym noch deutlich erkennen. Die feuchte Masse färbte sich mit Chlorzinkjod gelb, mit Jodjodkalium braun, ebenso mit Jod und Schwefelsäure. Das Präparat war in Kupferoxydammoniak stärkster Konzentration vollkommen unlöslich, ebenso beim Behandeln mit konzentrierter Kalilauge in der Siedehitze.

Die Substanz wurde zur weiteren Reinigung mit einer einprozentigen Lösung von Kaliumpermanganat zu einem dünnen Brei angerührt und bis zur vollkommenen Umwandlung des Kaliumpermanganats in Mangansuperoxyd stehen gelassen. Die braune Masse wurde dann abgesaugt und mit äußerst verdünnter Salzsäure (1:40) erwärmt. Das Mangansuperoxyd ging in wenigen Minuten in Lösung und es blieben die fast weißen Membranen des Pilzes zurück. Zur Entfernung der Salzsäure wurde wiederholt mit Wasser behandelt. Die letzten Reste der Säure ließen sich nur sehr schwierig entfernen.

Da die Substanz kleine Anteile eines harzartigen Körpers enthielt (Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure gaben die bekannte Violettfärbung), wurde zuerst mit 96prozentigem Alkohol, dann mit absolutem Alkohol je dreimal erwärmt und der Alkohol durch wasserfreien Äther entfernt.

Nach dem Absaugen des Äthers wird das Präparat im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure und später bei 40° im Wassertrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man erhält auf diesem Wege aus 1000 *g* lufttrockenen Pilzen 50 bis 60 *g* Rückstand, mithin 5 bis 6%.

Die getrocknete Substanz besteht aus hellgrau gefärbten Krümeln, die selbst bei andauerndem Kochen in konzentrierter Kalilauge unlöslich sind. Schwefelsäure löst unter starker Braunfärbung. Die Lösung reduzierte nach dem Verdünnen mit Wasser sehr stark Fehling'sche Lösung.

Treibt man die Reste von absolutem Alkohol am Wasserbad ab, anstatt nachher mit Äther zu behandeln, so erhält man die Substanz in mehr oder weniger großen, äußerst zähen Stücken, die sich wegen ihrer Zähigkeit nicht zerkleinern ließen. Auffällig ist hierbei der Umstand, daß die der Glasschale anliegenden Teile spiegelglatt sind und rötlichbraun gefärbt, so daß die Substanz, wenigstens an diesen Stellen, dem Aussehen nach auffällig an tierisches Chitin erinnert.

Die Elementaranalyse des oben beschriebenen Körpers ergab folgende Resultate.

I. Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffes.

1. 0·3622 *g* Substanz gaben.... 0·2037 *g* H_2O,
   0·6012 CO_2,
   0·0097 Asche = 2·68%

   Mithin ergaben 0·3525 *g* aschenfreier Substanz

   H ..... 6·41%
   C ..... 45·51

2. 0·3651 *g* Substanz gaben.... 0·2050 *g* H_2O,
   0·6007 CO_2,
   0·0095 Asche = 2·60%

   Mithin ergaben 0·3556 *g* aschenfreier Substanz

   H ..... 6·40%
   C ..... 46·07

II. Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl.

1. 0·8634 *g* Substanz, 0·8406 *g* aschenfreier Substanz entsprechend, verbrauchten 35·9 *cm*³ $^1/_{10}$norm. H_2SO_4,

   d. s. 0·0526 *g* N = 5·98% N.

2. 0·7758 *g* Substanz, 0·7553 *g* aschenfreier Substanz entsprechend, verbrauchten 32·0 *cm*³ $^1/_{10}$norm. H_2SO_4,

   d. s. 0·0448 *g* N = 5·93% N.

3. 0·8525 *g* Substanz, 0·8300 *g* aschenfreier Substanz entsprechend, verbrauchten 35·8 *cm*³ $^1/_{10}$norm. H_2SO_4,

d. s. 0·0501 *g* N = 6·04% N.

III. Volumetrische Stickstoffbestimmung nach Dumas.

1. 0·227 *g* Substanz, 0·221 *g* aschenfreier Substanz entsprechend, gaben bei 742 *mm* Luftdruck und 16° Temperatur 11·9 *cm*³, d. s. 0·01351 *g* N bei 760 *mm* und 0° = 6·11% N.

2. 0·3255 *g* Substanz, 0·3169 *g* aschenfreier Substanz entsprechend, gaben bei 742 *mm* Luftdruck und 16° Temperatur 17·0 *cm*³ N, d. s. 0·0193 *g* N bei 760 *mm* und 0° = 6·08% N.

Die Resultate stellen sich folgendermaßen dar:

Nummer der Analyse	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff		Asche
			n. Kjeldahl	nach Dumas	
	in Prozenten				
1	46·51	6·41			2·68
2	46·07	6·40			2·60
1			5·98		
2			5·93		
3			6·04		
1				6·12	
2				6·08	

Vergleicht man die in nachfolgender Tabelle erhaltenen Analysenresultate von E. Winterstein, K. S. Iwanoff und den von mir gefundenen Zahlen einerseits mit den Analysenzahlen tierischen Chitins andrerseits, so ist die Übereinstimmung meiner Resultate mit den Zahlen aus den Analysen von tierischem Chitin eine sehr gute, obwohl ich etwas weniger Stickstoff fand als folgende Analysen für Chitin angeben.

Art der Substanz	Autor	C	H	N	Asche	Anmerkung
		in Prozenten im Mittel der Analysen				
Pilzcellulose aus *Boletus edulis*	E. Winterstein[1]	43·49	6·37	3·61	4·55	
	K. S. Iwanoff[2]	—	—	3·07	0·80	
Chitin aus *Boletus edulis*	nach meinem Verfahren dargestellt	46·29	6·41	6·03	2·64	Die Stickstoffbestimmung im Mittel von fünf Analysen
Tierisches Chitin	nach K. S. Iwanoff[2]	46·21	6·28	8·22	—	
	nach O. v. Fürth[3]	46·37	6·48	6·42	—	Mittel von fünf Analysen

Um mich von der Reinheit der erhaltenen Präparate zu überzeugen, versuchte ich nach der von E. Winterstein[1] angegebenen Methode etwa gebildete stickstofffreie Kohlehydrate, respektive Glucose als Osazone zu isolieren. Der Versuch ergab die vollkommene Reinheit meiner Substanz.

Ich verfuhr folgendermaßen:

10 *g* Substanz wurde mit 25 *g* konzentrierter Schwefelsäure übergossen und über Nacht stehen gelassen. Hierauf wurde stark mit Wasser verdünnt und zirka 5 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten neutralisierte ich mit Bariumcarbonat. Das Filtrat war schwach gelb gefärbt und reduzierte sehr stark Fehling'sche Lösung. Nach dem Eindampfen zur Sirupkonsistenz wurde zweimal mit 96prozentigem Alkohol ausgezogen. Die gesammelten Filtrate wurden in einer Glasschale

[1] E. Winterstein, l. c.
[2] K. S. Iwanoff, l. c.
[3] O. v. Fürth, l. c.

im Exsikkator zum Verdunsten hingestellt. Nach dem Abdunsten des Alkohols konnten weder makroskopisch noch mikroskopisch Krystalle von Glucose nachgewiesen werden. Versuche zur Herstellung eines krystallisierten Osazons mit essigsaurem Phenylhydrazin blieben ebenfalls erfolglos.

Einen weiteren Beweis für die Richtigkeit des Befundes, daß es sich bei dem aus *Boletus edulis* gewonnenen Präparat um reines Chitin handelt, glaube ich durch folgende Versuche erbracht zu haben.

Bei der Hydrolyse des Chitins mit Salzsäure erhält man bekanntlich als Spaltungsprodukt das schön und leicht krystallisierende Glucosamin. Ledderhose[1] stellt es aus entkalkten Hummerschalen durch Zerkochen mit konzentrierter Salzsäure und Abdampfen, bis sich an der Oberfläche Krystalle bilden, dar. Er erhält das salzsaure Glucosamin auf diesem Wege in einer Ausbeute von 70 bis 75%.

E. Winterstein[2] versuchte mit seinen aus *Boletus edulis* erhaltenen Präparaten obigen Weg einzuschlagen. Er erhielt eine dunkelgefärbte Flüssigkeit, aus der sich schwarze, humose Massen ausschieden. Das Filtrat, zum Krystallisieren eingedampft, ergab keine Krystalle von salzsaurem Glucosamin. Ihm gelang es erst, das krystallisierte Spaltungsprodukt zu erhalten, nachdem er das Filtrat von den schwarzen, humosen Massen der Dialyse durch Pergamentschlauch unterwarf.

K. S. Iwanoff[3] stellte nach demselben Verfahren salzsaures Glucosamin aus *Boletus edulis* dar und erhielt etwa 40% Ausbeute.

Vollkommen verschieden von den Angaben E. Winterstein's und K. S. Iwanoff's verlief bei meinen Präparaten die Hydrolyse.

Ich erhielt beim Übergießen der Substanz mit konzentrierter Salzsäure nach dem Erwärmen auf dem Wasserbad eine

---

[1] Ledderhose, Über Chitin und seine Spaltungsprodukte. Zeitschrift für physiol. Chemie, *2*, 213 bis 227.

[2] E. Winterstein, l. c.

[3] K. S. Iwanoff, l. c.

dunkelbraun gefärbte Lösung, die nach dem Verdünnen mit Wasser filtriert wurde. Am Filter blieb ein sehr geringer, dunkelbrauner Rückstand zurück. Das Filtrat wurde konzentriert und lieferte beim Stehen über Nacht, also ohne Dialyse, eine reichliche Menge gut ausgebildeter, schwach gelb gefärbter Krystalle, die sich in Wasser leicht lösten und aus dieser Lösung farblos krystallisierten. Die Krystalle sind hart, haben bittersüßen Geschmack und zeigen sämtliche von E. Winterstein und K. S. Iwanoff angegebene Reaktionen.

Das von mir aus *Boletus edulis* dargestellte Präparat ist so rein, daß sich obige Reaktion auch mikroskopisch durchführen läßt.

Einige Hundertelgramme Substanz wurden im Uhrgläschen mit wenigen Tropfen konzentrierter Salzsäure übergossen und am Wasserbad erwärmt. Es trat Lösung ein. Nach dem vorsichtigen Konzentrieren wurde erkalten gelassen und eine geringe Menge des Rückstandes auf einen Objektträger gebracht. Man sieht bei mäßiger Vergrößerung die prachtvollen und charakteristischen Krystalle von salzsaurem Glucosamin.

Quantitativer Krystallisationsversuch.

1. 9·74 *g* Substanz, 9·48 *g* aschenfreier Substanz entsprechend, lieferten bei der ersten Krystallisation 7·1 *g* mit Alkohol getrockneter Krystalle von salzsaurem Glucosamin = **74·9%**.

   Die Krystallisation der Mutterlauge ging durch einen Unfall verloren.

2. 10·8 *g* Substanz, 10·51 *g* aschenfreier Substanz entsprechend, lieferten bei der ersten Krystallisation 6·18 *g* Krystalle, bei der zweiten Krystallisation 2·04 *g*, zusammen 8·22 *g* = **78·2%**.

   Die Mutterlauge nach der zweiten Krystallisation ergab beim weiteren Eindampfen keine Krystalle mehr, reduzierte aber noch sehr stark Fehling'sche Lösung.

Ganz ähnlich ist das Verhalten des Körpers bei der Kalischmelze.

25 *g* Chitin aus *Boletus edulis* wurden nach Winterstein in einem Kolben mit 100 *g* Kaliumhydroxyd und wenig Wasser versetzt und hierauf im Ölbad eine Stunde bei 180° erhitzt. Die breiige Masse wurde mit Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure fast neutralisiert, der Rückstand abgesaugt und mit Wasser

gewaschen. Weiter verfuhr ich nach Fürth und Russo.[1] Das gewaschene Rohchitosan wurde in verdünnter Essigsäure gelöst und filtriert. Am Filter blieb ein kleiner Rückstand. Das Filtrat wurde gefällt, sehr gut gewaschen, in der kleinsten möglichen Menge Wasser suspendiert und nun tropfenweise verdünnte Salzsäure bis zur Lösung zugesetzt, hierauf mit konzentrierter Salzsäure gefällt. Die Fällung wurde abgesaugt, in wenig heißem Wasser gelöst und nun in der Siedehitze mit so viel konzentrierter Salzsäure versetzt, daß die Lösung gerade noch klar blieb. Dann wurde langsam erkalten gelassen.

Dieses so gewonnene salzsaure Chitosan wurde noch einmal gelöst und gefällt und das erhaltene reine Chitosan zuerst mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewaschen und das Wasser dann mit Alkohol verdrängt. Nach dem Trocknen bei 40° erhält man dunkelbraune Krümel, die die Lassaigne-Stickstoffreaktion zeigen. Die salzsaure Lösung reduziert Fehling'sche Lösung nicht und zeigt das von Fürth und mir[2] aufgefundene Verhalten gegen salpetrige Säure.

Versetzte man eine wässerige Lösung von salzsaurem Chitosan tropfenweise mit einer fünfprozentigen Lösung von Natriumnitrit, so trat ohne Entwicklung von salpetriger Säure lebhafte Gasentwicklung ein und man erhielt einen sowohl in verdünnten Säuren, wie verdünnten Alkalien löslichen, in Alkohol unlöslichen Körper.

25 *g* Chitin aus *Boletus edulis* ergaben nach obigem Verfahren 6·6 *g* reines Chitosan. Fürth und Russo[1] erhielten aus 140 *g* trockenen, entkalkten Sepienschulpen unter günstigsten Bedingungen 45 *g* Chitosanchlorhydrat. Nimmt man nach der von Fürth und Russo angegebenen Formel an, daß auf 1 Molekül Chitosan 2 Moleküle Salzsäure kommen, so würden die von mir aus 25 *g* Chitin erhaltenen 6·6 *g* Chitosan 7·7 *g* Chitosanchlorhydrat entsprechen, d. s. **30·8%**, während Fürth und Russo zirka 32% erhielten.

---

[1] O. v. Fürth und Michele Russo, Über krystallinische Chitosanverbindungen aus Sepienschulpen. Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie, *8*, 163.

[2] O. v. Fürth und E. Scholl, Über Nitrochitine. Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie, *10*, 197.

III.

Zusammenfassung.

1. Es ist gelungen, aus *Boletus edulis* (Hüten und Strünken) durch die Einwirkung von 10% Kalilauge in der Siedehitze unter Ausschluß von Säuren oder heftig wirkenden Oxydationsmitteln reines Chitin darzustellen. Die Ausbeute beträgt 5 bis 6% Chitin vom Gewicht der lufttrockenen Pilze.

2. Das erhaltene Chitin verhält sich chemisch genau wie tierisches Chitin. Es ist entgegen den von Gilson, Winterstein u. a. dargestellten Präparaten in konzentrierten Alkalien vollkommen unlöslich, wird hingegen von Säuren unter Hydrolyse leicht angegriffen.

3. Die Hydrolyse mit Salzsäure verläuft unter Bildung von salzsaurem Glukosamin in der von Ledderhose angegebenen Weise, also analog der Hydrolyse des tierischen Chitins. Eine Dialyse nach dem Erwärmen mit Salzsäure wie bei der Pilzcellulose ist nicht notwendig, man erhält aus der konzentrierten Lösung sofort wohlausgebildete Krystalle von salzsaurem Glucosamin. Die Ausbeute beträgt zirka 78% Krystalle, während z. B. K. S. Iwanoff nur zirka 40% erhielt.

4. Als weiterer Beweis der Reinheit des von mir erhaltenen Chitins sei angeführt, daß sich Krystalle von salzsaurem Glucosamin aus dem Chitin von *Boletus edulis* aus einigen Hundertelgrammen Substanz mikrochemisch erhalten lassen.

5. Die Alkalischmelze des Chitins verläuft, quantitativ verfolgt, ähnlich wie beim tierischen Chitin.

6. Die von Gilson, Winterstein, Iwanoff u. a. angenommene feste Verbindung von Chitin mit einem stickstofffreien Kohlehydrat trifft wenigstens für *Boletus edulis* nicht zu.

Die Befunde erklären sich mit großer Wahrscheinlichkeit aus der Darstellungsmethode der »Pilzcellulose«: der mehrwöchentlichen Einwirkung von Säuren in der Kälte, Schulzeschem und Hofmeister'schem Gemisch. Dadurch fand wahrscheinlich sekundär aus dem Chitin die Bildung von Kohlehydraten statt.

7. Die Membranen von *Boletus edulis* bestehen der Hauptmasse nach aus reinem Chitin in höchstens lockerer

Bindung mit stickstofffreien Kohlehydraten. Vom chemischen Befunde abgesehen, geht dies auch aus dem mikroskopischen hervor. Das Scheinparenchym war selbst nach dem vierten Auskochen mit Kalilauge noch erkennbar.

8. Es wird der Vorschlag gemacht, die Bezeichnung »Pilzcellulose« im Sinne De Bary's fallen zu lassen, um Ungenauigkeiten vorzubeugen und für alle Fälle, wo das Bestehen der Membranen aus Chitin noch nicht einwandfrei nachgewiesen ist, von Fungin im Sinne Braconnot's zu sprechen.

Die Ausdehnung meiner Versuche auf verschiedene andere Pilze nach dem von mir angegebenen Verfahren behalte ich mir vor.

Schließlich sei es mir noch gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrat Prof. Dr. Julius Wiesner für seine vielfachen Anregungen und Unterstützungen meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Die Erstarrungskurven einiger Silikatschmelzen

von

Dr. **Emil Dittler.**

(Mit 2 Tafeln und 10 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juni 1908.)

Vorliegende Arbeit, in welcher die Mischungen von Ägirin-Nephelin, Labrador-Nephelin und Labrador-Diopsid untersucht wurden, schließt sich an C. Doelter's Untersuchungen über die Schmelzkurven der Augit-Labradoritmischungen.[1]

Seine Untersuchungen erstreckten sich auf natürliche Silikate. Prof. C. Doelter weist in jener Arbeit ausdrücklich darauf hin, daß die idealen Mischungen, wie wir sie künstlich herstellen und aus der Formel herausrechnen, in der Natur zumeist nicht rein existieren. Die reinsten natürlichen Plagioklase enthalten außer Na, Ca noch Spuren von K, Mg und Fe, welche Beimengungen den Schmelzpunkt beeinflussen müssen.

Um nun zu erfahren, inwieweit sich die bei natürlichen Silikaten gewonnenen Ergebnisse auch auf aus chemischen Mischungen hergestellte theoretische Silikate übertragen lassen, habe ich die vorliegende Arbeit unternommen.

R. Freis hat sich mit solchen künstlich hergestellten Silikaten beschäftigt und kam zu dem Resultate, daß solche Untersuchungen nur dann wirklichen Wert besitzen, wenn zum Vergleich auch natürliche Mineralien von möglichst der gleichen

---

[1] C. Doelter, Silikatschmelzen, IV, Sitzungsber. der k. Akad. der Wiss. in Wien, Bd. 115, Abt. I (1906).

Zusammensetzung herangezogen würden. Denn künstliche Mineralien können nicht immer unbedingt mit den in der Natur vorkommenden verglichen werden.[1] Der Grund liegt hauptsächlich in kleinen Differenzen der chemischen Zusammensetzung, andrerseits auch in verschiedenen Eigenschaften des Kunstproduktes.[2]

Ich untersuchte daher mehrere Reihen natürlicher und künstlicher Mischungen und trachtete hierbei, jene Daten festzustellen, welche sich auf die Ausscheidungsfolge, auf die Dissoziation und mit ihr zusammenhängend die Differentiation, ferner die Schmelz- und Erstarrungspunkte und endlich das Eutektikum beziehen.

Um die Abkühlungsverhältnisse zu studieren, brachte ich an das Ende einer jeden Versuchsreihe eine Zusammenstellung der Zeittemperaturkurven.

Auch auf die Differentiationserscheinungen legte ich gemäß den Ausführungen von R. Freis ein besonderes Gewicht und stehen dieselben vielfach in Einklang mit seinen Ergebnissen.

Versuchsmethoden.

Die sorgfältigst gepulverten und gemischten natürlichen und künstlichen Gemenge wurden im Fouquignonofen zum Schmelzfluß erhitzt, hierauf im schmelzflüssigen Zustand in den elektrischen Vertikalofen von Haereus übertragen und hier mittels eines geeichten Rhodium-Platinthermoelementes die Wärmetönung am Galvanometer bestimmt, indem von 30 zu 30 Sekunden die Temperatur abgelesen wurde. Diese Temperaturmessungen sind in den Zeittemperaturkurven niedergelegt. Verbunden mit dieser thermischen Methode[3] wurde außer-

---

[1] R. Freis, Experimentaluntersuchungen über die Ausscheidungsfolge von Silikaten bei zwei und drei Komponenten. Jahrbuch für Mineral., Geol. und Pal., Beilage, Bd. XXIII (1906).

[2] C. Doelter, Untersuchungsmethoden bei Silikatschmelzen, Sitzungsber. der k. Akad. der Wiss. in Wien, Bd. 115, Abt. I, Mai 1906.

[3] C. Doelter, Die Silikatschmelzen, I, p. 30; — Die Untersuchungsmethoden bei Silikatschmelzen, Sitzungsber. der k. Akad. der Wiss. in Wien, Bd. 115, Abt. I (1906). — J. H. L. Vogt, Silikatschmelzlösungen, II, p. 11 u. f.

dem die Prüfung auf die jeweilige Konsistenz der Schmelze, und zwar mit Hilfe eines Platinstabes; es ist dies notwendig, da in vielen Fällen wegen der langsamen Krystallisation die thermische Methode allein nicht ausreicht. Auf diese Weise wurde sowohl der Beginn des Schmelzprozesses, und zwar bei krystallinen Gemengen Δ_1 wie bei Gläsern T_1, als auch der Beginn des Flüssigwerdens bei krystallinen Gemengen Δ_2 und bei Gläsern T_2 ermittelt. An den im Gasofen hoch erhitzten und in den elektrischen Ofen übertragenen Schmelzen wurde noch der Anfang und das Ende der Erstarrung T_3 und T_4 bestimmt, indem der Strom teilweise ausgeschaltet wurde.

Um die Schmelzpunkte der krystallinen Gemenge möglichst genau zu erhalten, führte ich zum Teil meine Versuche so aus, daß ich die aus dem Gasofen übertragenen Schmelzen einmal im elektrischen Ofen langsam zur Erstarrung brachte und hierauf die Schmelzpunkte Δ_1 und Δ_2 bestimmte, außerdem aber mit chemisch identen Mischungen im Fouquignonofen Krystallisationsversuche ausführte und an diesen zur Krystallisation gebrachten Schmelzen abermals die beiden oben genannten Punkte kontrollierte; dabei ergab sich immer eine kleine Differenz insofern, als die zur Krystallisation gebrachten Gemenge noch etwas Glas enthielten, welches den Schmelzpunkt herabsetzte. Diese Erniedrigung betrug zumeist 20 bis 40° oder auch weniger.

Zur Kontrolle führte ich endlich in Gemeinschaft mit Herrn Prof. C. Doelter unter dem Krystallisationsmikroskop eine Anzahl Versuche aus, die eine direkte Beobachtung der Krystallisationsvorgänge sowie des Schmelzens und Erstarrens gestatteten und besonders für die Ausscheidungsfolge von Wichtigkeit waren.

Um die Richtigkeit der Galvanometerablesungen zu prüfen, wurde der Schmelzpunkt des Goldes bestimmt. Bei 1060° floß der in einem Quarzschälchen befindliche Goldstaub zu einem Tropfen zusammen. Nach den Untersuchungen von Holborn (1901) beträgt der Schmelzpunkt 1063°. Die Differenz ist also $-3°$.

Diese Beobachtungen mittels der optischen Methode waren besonders für die Bestimmung des Punktes T_3 von Bedeutung,

weil derselbe mittels der thermischen Methode nur sehr schwer festzustellen ist. Im übrigen zeigten diese Kontrollversuche eine recht gute Übereinstimmung mit den nach der thermischen Methode für die Schmelz- und Erstarrungspunkte gewonnenen Zahlen.

Eine Anzahl von Fehlerquellen, welche C. Doelter in seiner Arbeit »Die Untersuchungsmethoden bei Silikatschmelzen« eingehend bespricht, sind der Grund, weshalb es notwendig ist, neben der thermischen auch die optische Methode zu benutzen. Erst dann, wenn ein und dieselben Punkte, auf verschiedene Weise bestimmt, übereinstimmen, kann mit Sicherheit angenommen werden, daß dieselben richtig sind. Die wichtigsten dieser Fehlerquellen, welche bei meinen Versuchen in Betracht kamen und welche sich, der Natur der Silikatschmelzen entsprechend, leider nicht ganz vermeiden ließen, sind:

1. der Mangel des Rührens;

2. daß die Krystallisationsprodukte immer etwas Glas enthielten, daß die Abkühlung in verschiedenen Teilen der Schmelze verschieden erfolgte und daß die Krystallisation mehr oder weniger allmählich verläuft;

3. die zum Teil mehr oder weniger subjektive Auffassung des Eintretens des Schmelz- und Erstarrungsprozesses, welche jedoch durch die Versuche unter dem Krystallisationsmikroskop kompensiert wurde.

Die Schmelzen der verwendeten Silikatgemenge waren durchwegs sehr viskos, daher die geringe Schmelzgeschwindigkeit und als Folge davon eine oftmals minimale Wärmetönung, welche sich zur Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungspunkte nicht gut verwenden ließ. In den Zeittemperaturkurven treten z. B. Knickstellen auf, die, wie die Versuche unter dem Mikroskop lehrten, jedoch keineswegs immer mit den nach der optischen Methode gewonnenen identifiziert werden konnten, was insbesondre für den Ausscheidungszustand gilt, während das Ende der Erstarrung auch nach der thermischen Methode leicht ermittelt werden konnte.

I. Reihe.

Ägirin-Eläolith.

Von den verwendeten Mineralien stammte der Ägirin vom Lange Sund Fjord in Norwegen, Δ_1—Δ_2 970 bis 1010°,[1] der Eläolith von Miass im Ilmengebirge, Ural, Δ_1—Δ_2 1190 bis 1220°.[2]

Versuch	Mengenverhältnis		Krystallisationsprodukte				Glas	
			Schmelzpunkte		Erstarrungspunkte		Schmelzpunkte	
	Ägirin	Eläolith	Δ_1	Δ_2	T_3	T_4	T_1	T_2
1	25	75	1010°	1085°	960°	910°	985°	1050°
2	30	70	1000	1065	950	825	980	1050
3	50	50	960	980	925	825	900	960
4	70	30	970	1010	930	810	915	980

Die Schliffe bestehen meist aus einem dunkelgrünen Glase, in dem zahlreiche grüne Nädelchen von Ägirin eingebettet liegen; teilweise sind dieselben radial entwickelt, wobei die Krystallamellen um einen Punkt sitzen und sogenannte Sphärolithe bilden; dann kommen aber auch Gebilde vor, wo die Nädelchen einen axiolithischen Charakter aufweisen, indem sie sich um eine gabelige Linie ordnen. Aggregiert in kleinen Stengeln haben dieselben sehr das Aussehen der Ägirine in den Phonolithen. In Schliff 2 sind die Ägirinkryställchen zumeist aus einer Vereinigung zarter trichitischer Fasern entstanden, dazwischen sieht man Fe-reiche dunkle Schlieren, welche dem Schliffe ein fluidales Gepräge verleihen (Taf. II, Fig. 9). Entsprechend dem Mischungsverhältnis ist hier nur wenig Ägirin vorhanden und dann nur in sehr kleinen Kryställchen. Jedenfalls spielt auch die Temperatur, bei welcher

---

[1] Die Analyse des Ägirin ist nach C. Doelter, Tschermak's Min. petr. Mitteil., N. F., I., 376: SiO_2 51·74, Al_2O_3 0·47, Fe_2O_3 26·17, FeO 3·48, MnO 0·46, CaO 5·07, MgO 1·79, Na_2O 11·02, K_2O 0·34.

[2] Analyse von St. Tedeschi: SiO_2 42·33, Al_2O_3 34·39, CaO 0·47, MgO 0·45, K_2O 5·95, Na_2O 16·26, H_2O 0·92, Summe 100·77.

sich der Ägirin bildet, eine bedeutende Rolle. Schon M. Vučnik hat beobachtet, daß der niedere Schmelzpunkt des Ägirins bei der Ausscheidung verzögernd einwirkt.[1] In Versuch 3 umschließt der Ägirin an mehreren Stellen einen Kern von dunklerer Farbe, der zirka bei 40° auslöscht, während die Umrandung eine etwas geringere Auslöschungsschiefe besitzt. Dieser Kern ist ein Augit, in den sich ein Teil des Ägirins umwandelte; wahrscheinlich geschah dies unter Aufnahme von Al_2O_3 aus dem Nephelin. Fast in allen Schliffen finden wir kleine Magnetitoktaederchen, welche oftmals als Ansatzpunkte für die größeren Krystalle des Ägirin dienen. Sie sind aus dem Fe des Ägirins entstanden, welcher eisenärmer geworden ist. In Versuch 3 scheint die Fe-Abgabe des Ägirins geradezu die Ursache der geringen Bildung letzteren Minerals gewesen zu sein; gerade bei dieser Mischung hätte man erwarten können, daß sich Ägirin in größerer Menge bildete, da diese Mischung diejenige mit dem niedrigsten Schmelzpunkte und auch das Quantitätsverhältnis der beiden Komponenten ein gleiches ist. Nun besitzt gerade diese Schmelze viel Magnetit und freies Fe, dagegen nur sehr wenig Ägirin, das Fe-freie Molekül hat dann offenbar ein geringeres Krystallisationsvermögen.

Der Nephelin ist meist skelettartig entwickelt und gleicht in seiner Form sehr häufig hexagonalen Schneekryställchen. Diese Skelettbildung hängt wahrscheinlich mit seiner geringeren Krystallisationsgeschwindigkeit zusammen.[2]

Neben den Skeletten sind auch kurze Rechtecke $\| c$ in dem Schliffe vorhanden; die Lichtbrechung dieser Kryställchen ist äußerst schwach und sie zeigen daher fast kein Relief; an vielen Stellen sind die Prismenflächen des Nephelins durch restliche Teile der Schmelze stark korrodiert und zu Glas geworden.

In der Schmelzlösung hat Dissoziation stattgefunden. Dafür sprechen die Mineralien Magneteisen und Augit, die sich neu gebildet haben. Daß in den Schmelzen außer der elektrolytischen Dissoziation in Ionen auch thermolytischer Zerfall

[1] M. Vučnik, Versuche über Ausscheidung aus Silikatschmelzen. Zentralbl. für Mineralogie (1906).

[2] C. Doelter, Phys. chem. Min. p. 107.

in Gruppen wie FeO, Fe_2O_3 und Al_2O_3 vorkommt, ist wahrscheinlich. Zwischen diesen Atomgruppen traten chemische Reaktionen ein, wobei die Affinität der SiO_2 zu den Basen eine Rolle spielte; denn nur durch solche Reaktionen ist das Auftreten neuer Verbindungen zu erklären.

Das erste Ausscheidungsprodukt ist immer das Magneteisen, ihm folgte, unabhängig von dem Mischungsverhältnisse, der Ägirin-Augit, respektive Ägirin, zum Schlusse der Nephelin und das Glas. Das Magneteisen bildete, da es sehr rasch fest wurde, Krystallskelette, die aus nach den drei Achsen zu aneinandergereihten Oktaederchen bestehen (Taf. I, Fig. 1), während der Ägirin durch seine Bildung vor dem Nephelin bewiesen hat, daß er, wenn auch in kleinen Krystallen, leicht auszukrystallisieren vermag.

Die Schmelzpunktsbestimmungen ergaben die in Fig. 1 veranschaulichten Resultate (Fig. 1).

Die Mischung 50 : 50 zeigt eine Erniedrigung unter den Schmelzpunkt der niedriger schmelzenden Komponente des Ägirins. Nach der Theorie wäre diese Mischung die eutektische; tatsächlich zeigt jedoch die Schmelze keine Eutektstruktur. Da Dissoziation stattgefunden hat, läßt sich, abgesehen vom verschiedenen Krystallisationsvermögen und der Unterkühlung das eutektische Schema auch nur in beschränktem Maße auf die beiden Silikate anwenden. Das größere Krystallisationsvermögen des Ägirins, respektive des sich aus ihm bildenden Augites bringt diesen eher zur Abscheidung und damit ist das Fehlen einer eutektischen Struktur bereits begründet Vielmehr hat sich in den Versuchen 3 und 4 eine Differenzierung ergeben, insoferne sich der Nephelin mehr in der Nähe des oberen Tiegelrandes absetzte, während das Fe und die Ägirinkrystalle zu Boden sanken.

Die Schmelzpunkte der Gläser liegen nicht sonderlich tief unter denen der krystallinen Gemenge. Der größte Unterschied beträgt zirka 30 bis 35°.

Was die Erstarrungskurven betrifft, so ist namentlich die untere sehr von der Unterkühlung abhängig. Diese und daneben das bereits erwähnte Krystallisationsvermögen haben auch bewirkt, daß sich der Ägirin in jenen Versuchen zuerst

ausschied, bei welchen er im Verhältnis zur eutektischen Mischung in geringerer Menge vorhanden war, das ist in Versuch 1 und 3. Die untere Erstarrungskurve zeigt auch einen Verlauf, den man häufig bei im unterkühlten Stadium befindlichen Schmelzen beobachtet. Die Krystallisationswärme,

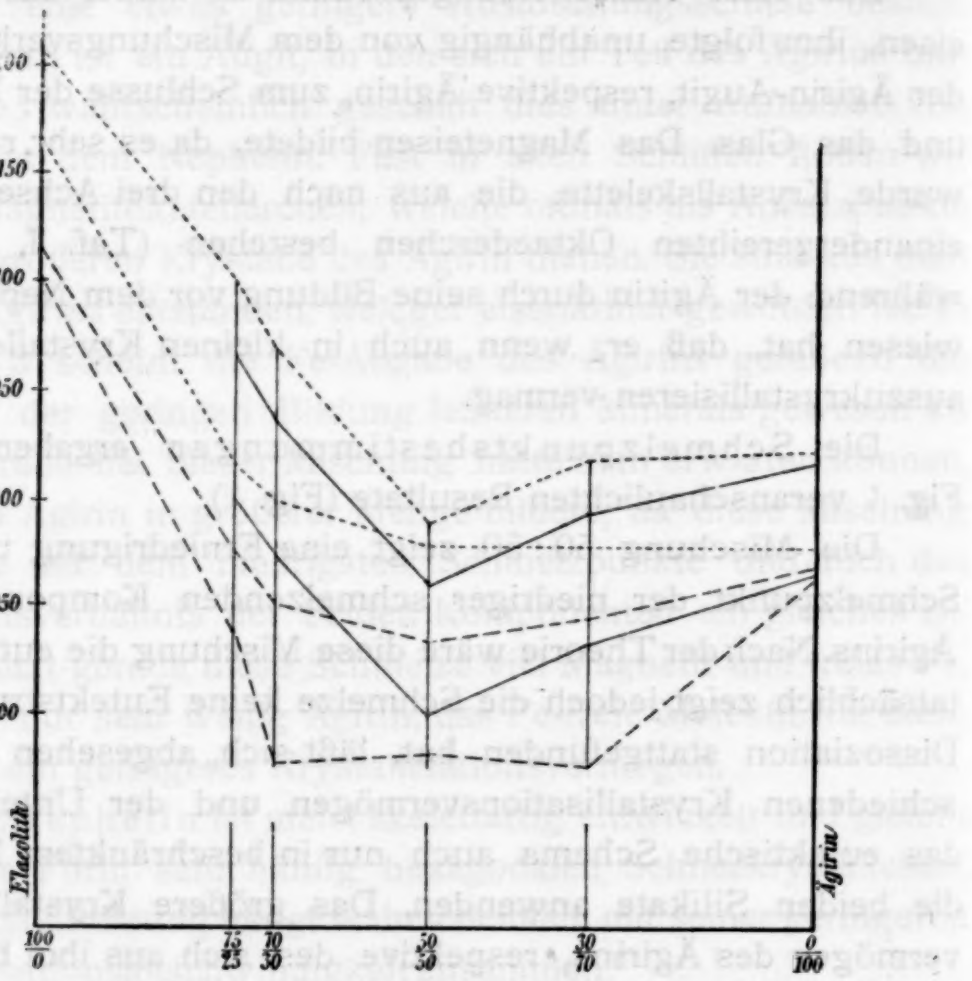


Fig. 1.

—— Erweichungspunkte des Glases (T_1, T_2).
---- Erstarrungspunkte (T_3, T_4).
..... Schmelzpunkte der Krystallisationsprodukte (Δ_1, Δ_2).

die Silikate im Erstarrungszustand abgeben, beeinflußt sicherlich auch den Ausscheidungsprozeß ebenso, wie umgekehrt beim Schmelzen die Wärmemenge, welche absorbiert wird, für die Bestimmung der Schmelzpunkte maßgebend ist, insofern erst dann, wenn die Temperatur längere Zeit konstant bleibt, wirkliches Schmelzen eintritt.[1]

---

[2] C. Doelter, Untersuchungsmethoden bei Silikatschmelzen, Wien 1906.

Der Schmelzpunkt des Ägirins.

Der Schmelzpunkt des Ägirins von Brevig wurde unter dem Krystallisationsmikroskop bestimmt, indem das feinst zerriebene Pulver in einem Quarzschälchen bis zum Schmelzfluß erhitzt wurde. Es ließen sich hierbei folgende Resultate feststellen:

940° Die Masse ballt sich zusammen.
960° Einzelne Körnchen beginnen an den Kanten zu schmelzen.
980° Die am Rande gelegenen Teile der Masse schmelzen zusammen.
1000° Der größte Teil ist flüssig, starke Tropfenbildung.
1030° Alles geschmolzen, doch nicht dünnflüssig.

Es wurde hierauf bis 1100° erhitzt, ohne daß Dünnflüssigkeit eintrat; die Schmelze war auch bei dieser Temperatur noch so zäh, daß die äußere Form beibehalten wurde. Das Schmelzintervall ist demnach zwischen 960 bis 1030° gelegen, da bei 1030° keine krystallinen Teile mehr vorhanden waren.

Die Abkühlung ergab bei 1000° geringe Nadelbildung, während volle Erstarrung bei 940° erfolgte. Es ist also eine auffallende Übereinstimmung der Punkte Δ_1 und T_3 zu bemerken.

Zeittemperaturkurven.

(Fig. 2.)

Einen Beweis für das Auftreten einer erhöhten Temperatur im Ausscheidungszustand gibt uns die Kurve III der folgenden Tabelle. Die Kurven stellen die langsame Abkühlung geschmolzener Silikatmischungen dar und hatten den Zweck, Beginn und Ende der Erstarrung festzustellen.

Zweierlei Umstände schränken die Ergebnisse der Beobachtung ein, einmal, weil man in so kurzer Zeit keine nomogene krystallinische Masse erzielen kann, und zweitens der Mangel des Rührens, daher die Schmelze im unterkühlten Stadium sich befindet. Man wird deshalb in solchen Schmelzen entweder Glas vorfinden oder bei Fe-haltigen Verbindungen, wie wir sie in diesem Falle vor uns haben, wird infolge der

schnellen Abkühlung eine Magnetitausscheidung eintreten. Beides wurde durch die mikroskopische Untersuchung festgestellt. Ferner ist das Aussehen der Erstarrungskurven von der Krystallisationsgeschwindigkeit abhängig und diese von der Viskosität, weshalb nur jene Silikate den theoretischen Gesetzen, welche von Roozeboom für die Lösungen aufgestellt wurden, folgen werden, die eine bedeutende Krystallisationsgeschwindigkeit besitzen.[1]

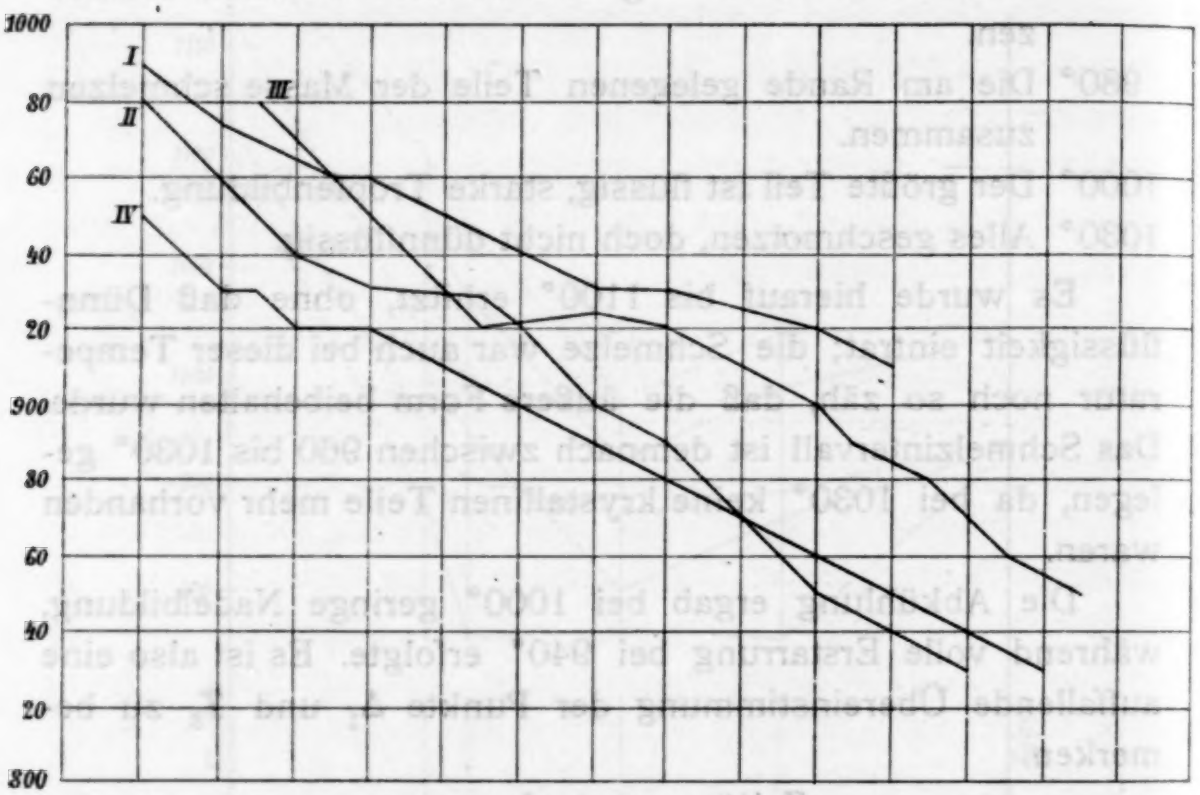


Fig. 2.
Ägirin-Eläolith (Mineralgemenge).

Zur Bestimmung der Umwandlungspunkte empfiehlt B. Roozeboom teils die thermische teils die optische Methode.[2]

Wie man sieht, geht die Abkühlung nicht immer gleichmäßig vonstatten. Nach der Theorie sollten scharfe Knickpunkte in den Kurven nur dort auftreten, wo der Übergang des flüssigen in den festen Zustand beginnt; da dieselben jedoch keineswegs deutlich sind, so ist es möglich, daß die Ausscheidungstemperatur etwas zu niedrig bestimmt wurde, woran hauptsächlich die Übersättigung die Schuld trägt. Um den

[1] C. Doelter, Silikatschmelzen, III (1905).
[2] B. Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte, II. *1*, p. 168.

Punkt T_3 richtig zu ermitteln, dafür wäre ein sicherer Anhaltspunkt ein zeitweiliges Konstantbleiben der Temperatur, was aber nicht immer der Fall ist, wie man aus den Kurven I und II wahrnehmen kann. Bei der Kurve III dagegen ist ein deutlicher Temperaturstillstand zu beobachten, ja sogar eine kleine Erhöhung tritt ein; auch bei der Kurve IV fehlt dieses horizontale Kurvenstück nicht ganz. Dies würde mit der Theorie stimmen.

Die nächsten vier Versuchsreihen hatten, wie ich schon eingangs erwähnte, den Zweck, die gegenseitigen Beziehungen und Unterschiede festzustellen, welche theoretische, aus chemischen Mischungen hergestellte Silikate gegenüber natürlichen Silikaten aufweisen. Ich untersuchte folgende Reihen:

II. Reihe: Labrador-Fe-Diopsid (Augit) (Mineralgemenge).
III. Reihe: Labrador-Diopsid (chemische Mischungen).
IV. Reihe: Labrador-Nephelin (Mineralgemenge).
V. Reihe: Labrador-Nephelin (chemische Mischungen).

Außerdem untersuchte ich in Gemeinschaft mit Herrn Prof. C. Doelter unter dem Krystallisationsmikroskop folgende Reihen künstlicher Silikate:

I. Labrador-Diopsid,
II. Labrador-Nephelin.

Die aus chemischen Mischungen hergestellten Mineralien waren von Fe und jeder anderen ihren theoretischen Molekülen fremden Beimengung vollständig frei.

II. Reihe.

Labrador-Fe-Diopsid (Augit).

(Mineralgemenge.)

Die verwendeten Mineralien waren: Labrador aus Kamenoi Brod in Rußland $\Delta_1 - \Delta_2$ 1190 bis 1225°,[1] und Fe-Diopsid (Augit) aus Nordmarken in Schweden, $\Delta_1 - \Delta_2$ 1200 bis 1225°.[2]

---

[1] Die Analyse des Labradors nach Tschermak's Min. petr. Mitteil., N. F., I, 367 = SiO_2 54·55, Al_2O_3 28·68, CaO 11·23, Na_2O 4·62, K_2O 0·42, Summe 100·53.

[2] Analyse nach C. Doelter (Tschermak's Mitteil., N. F., I, 60) = SiO_2 51·05, Al_2O_3 0·17, Fe_2O_3 0·76, FeO 17·34, CaO 22·93, MgO 7·21, MnO 0·21, Summe 99·53.

Versuch	Mengenverhältnis		Krystallisationsprodukte				Glas	
			Schmelzpunkte		Erstarrungspunkte		Schmelzpunkte	
	Labrador	Diopsid	Δ_1	Δ_2	T_3	T_4	T_1	T_2
1	20	80	1165°	1225°	1110°	1075°	1175°	1200°
2	30	70	1150	1200	1085	1025	1140	1165
3	50	50	1135	1190	1075	1000	1105	1150
4	70	30	1140	1210	1110	1020	1145	1175
5	80	20	1165	1215	1120	1025	1150	1195

In einem von Fe dunkel gefärbten Glase liegen eine große Anzahl meist nach $0\bar{1}0$ ausgebildeter größerer und kleinerer Augitkrystalle vom Maximum 45° Auslöschung. An einigen dieser Krystalle ist ein ausgesprochener Zonenbau zu erkennen, was auf einen basaltischen Augit stimmen würde. Meist schon an der abweichenden Färbung der einzelnen Schichten kenntlich, enthalten diese Pyroxene auch öfter kleinere Krystalle eingeschlossen; doch sind sie sehr stark korrodiert und deshalb schwer zu identifizieren (Taf. I, Fig. IV). Die Kryställchen sind von Spaltrissen durchzogen, welche annähernd rechtwinklig wie in Augiten natürlicher Gesteine verlaufen. Manche derselben besitzen eine geringere Auslöschungsschiefe und dürften vielleicht Na aus dem Labrador aufgenommen haben, sind auch viel heller gefärbt. Der Diopsid dürfte sich also zum kleinen Teil in einen Natronaugit umgewandelt haben, in weitaus größerer Menge hat er sich jedoch in den oben erwähnten Augitkrystallen abgesetzt, die häufig von Feldspatleisten umschlossen werden, daher das erste Ausscheidungsprodukt vorstellen.

Der Diopsid von Nordmarken ist bekanntlich ein mehr hedenbergitartiger Pyroxen, da er neben Ca und Mg sehr viel Fe enthält. Durch Tonerdeaufnahme aus dem Labrador entstanden so Augite, welche sich teilweise an die Feldspatkryställchen ansetzten und auf diese Weise eine basische

Randzone bildeten. Dieser Differentiationserscheinung begegnen wir besonders schön im Versuch 2 dieser Reihe. Der Labrador bildet hier in winzig kleinen Krystallen einen Hauptbestandteil der Grundmasse. Etwas größere, schön ausgebildete Individuen haben sich vom Pyroxen vollständig differenziert. Gegen die Tiegelmitte zu sieht man zahlreiche, sehr lange Pyroxennadeln, daneben ein Fe-reiches dunkles Glas und am Tiegelrande eine große Menge Plagioklaskrystalle in ganz regelloser Anordnung (Taf. I, Fig. 2). Infolge der größeren Abkühlungsgeschwindigkeit am Tiegelrand konnten die Labradore sich nur in diesen kurzen Nädelchen ausbilden, trotzdem dieser Feldspat ein bedeutendes Krystallisationsvermögen besitzt. Vielleicht war auch die Schmelze schon zu viskos, so daß hierdurch die Krystallisationsgeschwindigkeit verzögert wurde. Der Labrador ist in allen Versuchen zur Ausscheidung gekommen; er findet sich teils in der Grundmasse, bald aber auch in langen, nach der *C*-Achse schön ausgebildeten Krystallen. Die Schmelze (80 Labrador, 20 Diopsid) besitzt auffallende Porphyrstruktur (Taf. I, Fig. 3). Die Pyroxene sind an manchen Stellen von großen Plagioklaskrystallen eingeschlossen, denen sie als Krystallisationszentren dienten; denn dort, wo wie am Rande die Feldspatleisten sich vom Augit differenziert haben und keine Kryställchen eingeschlossen halten, haben sich die Labradore in viel kleineren Nadeln abgeschieden. Diese Impfwirkung machte sich auch in dem Versuch 4 geltend, doch nicht so charakteristisch wie hier.

In den aus natürlichem Labrador und Fe-reichem Diopsid (Augit) zusammengesetzten Schmelzlösungen schieden sich der Reihenfolge nach aus: dunkel gefärbter, augitartiger Pyroxen, Labrador, Natronaugit und sehr stark Fe-haltiges Glas. Daß die Augite Al_2O_3 in bedeutender Menge enthielten, konnte mittels Cäsiumsulfates nachgewiesen werden, indem sich beim Verdunsten der Lösung schön isotrope Krystalle von Cäsiumalaun bildeten.

Es entsteht auch die Frage, warum sich in dieser Reihe aus dem FeO und Fe_2O_3 des Pyroxens nicht Magnetit bildete, wie solchen M. Vučnik aus einem Hedenbergit, allerdings nur unter dem Einfluß einer dritten Komponente, des Olivins als

Impfmittel, erhalten hatte.[1] Bei bloß zwei Komponenten kam dagegen kein Magnetit zur Ausscheidung und in dieser Hinsicht stimmen die beiden Versuchsreihen Anorthit-Hedenbergit und Labrador-Diopsid vollkommen überein. Daß sich der Magnetit jedoch auch ohne Impfmittel bilden kann, sahen wir in der ersten Reihe; dort entstand er in großer Menge aus dem Ägirin durch Zersetzung dieses sehr eisenreichen Minerals. Es dürfte demnach der hedenbergitartige Pyroxen eine größere Stabilität besitzen als der leicht zerfallende Ägirin, der bei hohen Temperaturen unstabil wird.

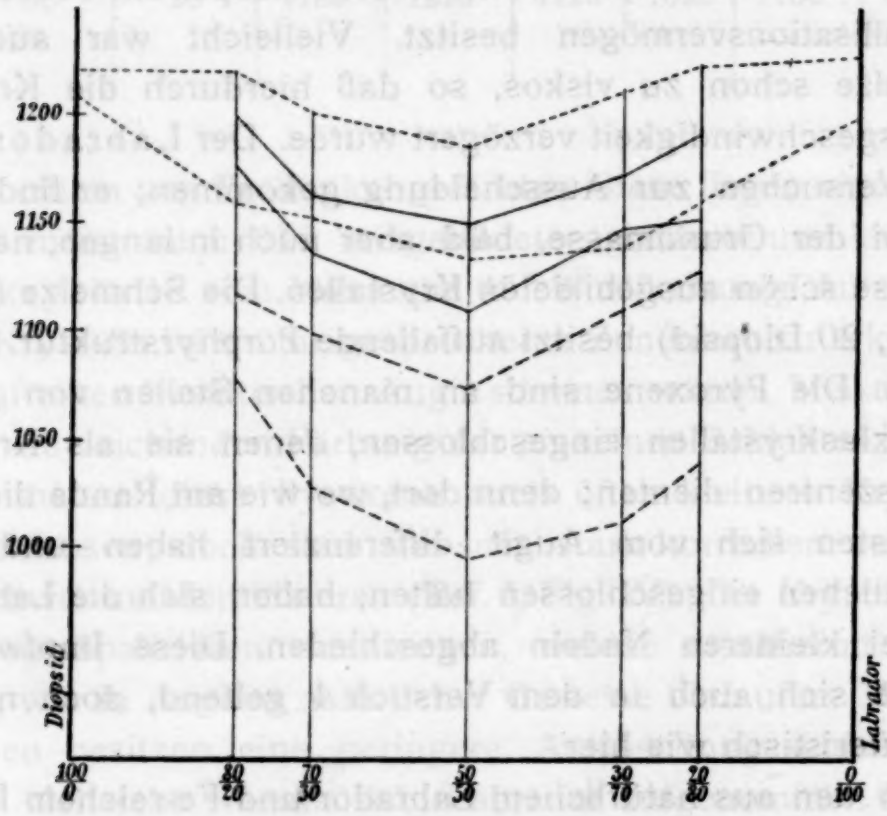


Fig. 3.

——— Erweichungspunkte des Glases (T_1, T_2).
---- Erstarrungspunkte (T_3, T_4).
..... Schmelzpunkte der Krystallisationsprodukte (Δ_1, Δ_2).

Die Schmelzpunktsbestimmungen gaben das in obiges Diagramm zusammengestellte Resultat (Fig. 3). Es wurden fünf Mischungen der beiden Komponenten untersucht und für den tiefsten Schmelzpunkt das Gemenge von 50 : 50

[1] M. Vučnik, Versuche über Ausscheidung aus Silikatschmelzen (1906).

erhalten. Die übrigen Schmelzpunkte differieren um höchstens 30 bis 35°. Bei der eutektischen Mischung tritt eine Schmelzpunktserniedrigung ein, die jedoch minimal ist. Die Schmelzpunkte der Gläser liegen im weitesten Falle um 50° tiefer als die der krystallinen Gemenge. Für die Ausscheidungsfolge hatte die eutektische Mischung keineswegs den Einfluß, der nach Vogt zu erwarten wäre.[1] Im Gegenteil, der Pyroxen ist immer das erste Ausscheidungsprodukt und dort, wo wie in Versuch 3 eine Eutektstruktur auftreten sollte, hat sich Differenzierung in Fe-reichere und Fe-ärmere Partien ergeben, indem eine Trennung nach dem spezifischen Gewicht erfolgte. Auch in Versuch 1 traten ähnliche Erscheinungen auf. Haben die beiden Komponenten annähernd gleiches Krystallisationsvermögen, so wird die Ausscheidung, falls Unterkühlung stattfindet, derart erfolgen können, daß sich bald die eine, bald die andere Komponente abscheidet. In unserem Falle ist dies jedoch nicht möglich, da der Pyroxen den Labrador an Krystallisationsvermögen weit übertrifft und auch dann, wenn er nur in geringer Menge vorhanden ist, eher als der Feldspat auskrystallisieren wird, wie dies die ausgeführten Versuche gezeigt haben.

Zeittemperaturkurven.

(Fig. 4.)

Die Zeittemperaturkurven zeigen ähnliche Verhältnisse wie die der ersten Reihe. Knickstellen treten auch hier auf, jedoch scheint ihre Gegenwart weniger in dem beginnenden Ausscheidungsprozeß begründet zu sein, vielmehr dürfte die verschiedene Abkühlungsgeschwindigkeit in den einzelnen Teilen der Schmelze die scharfen Temperaturschwankungen hervorgerufen haben. In den Kurven IV und V treten fast keine Knickstellen auf und nähern sich dieselben dem von C. Doelter aufgestellten Typus für Silikate von kleinerem Krystallisationsvermögen, d. h. die Linie nähert sich einer Geraden.[2] Dies tritt

---

[1] Vogt, Silikatschmelzen, II (1903).

[2] C. Doelter, Die Untersuchungsmethoden bei Silikatschmelzen, Wien (1906).

besonders deutlich bei der Mischung 70 Labrador, 30 Diopsid hervor.

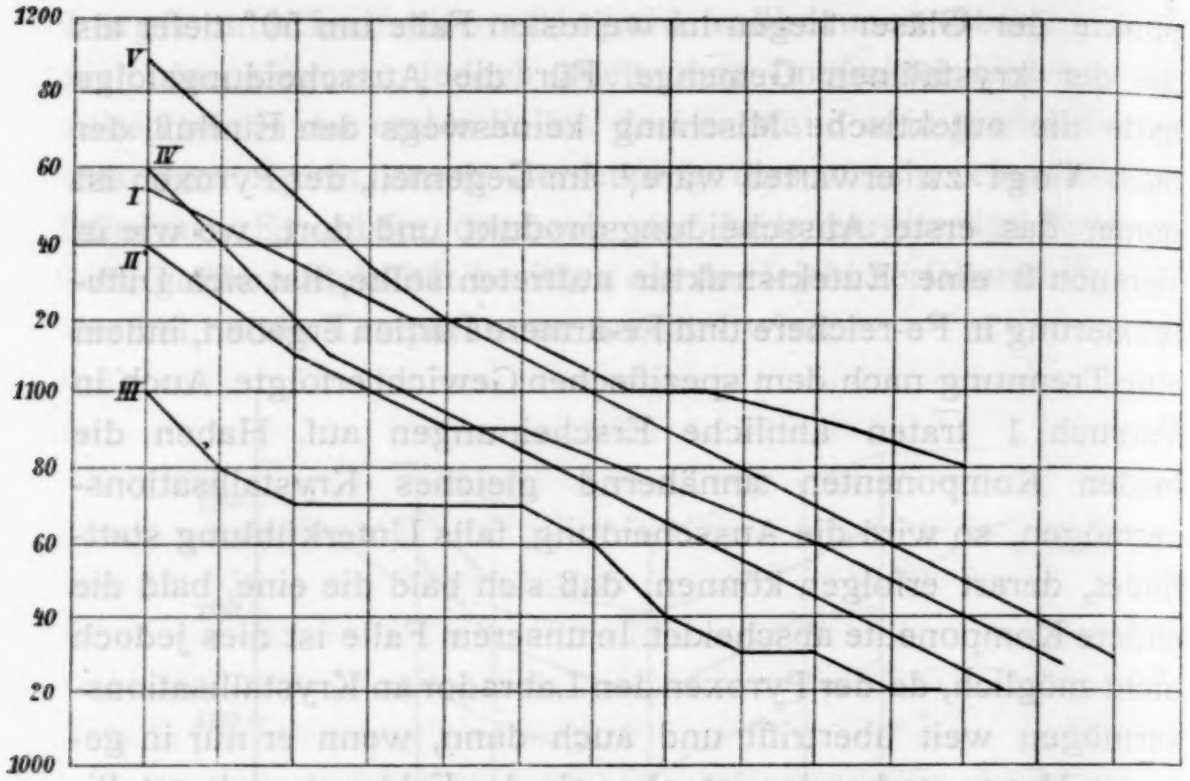


Fig. 4.
Labrador-Diopsid (Mineralgemenge).

III. Reihe.

Labrador-Diopsid.

(Chemische Mischungen.)

Für die Versuche dieser Reihe stellte ich chemische Mischungen von folgender Zusammensetzung her:

$$\text{Labrador} \begin{cases} 2(Ca\,Al_2Si_2O_8) \\ Na\,Al\,Si_3O_8 \end{cases}$$

und

$$\text{Diopsid } Ca\,Mg\,Si_2O_6.$$

Die Versuchsbedingungen waren in allen Versuchen die gleichen wie bei der vorigen Reihe.

Versuch	Mengenverhältnis		Krystallisationsprodukte				Glas	
			Schmelzpunkte		Erweichungspunkte		Schmelzpunkte	
	Labrador	Diopsid	Δ_1	Δ_2	T_3	T_4	T_1	T_2
1	10	90	1245°	1285°	1135°	1075°	1215°	1250°
2	20	80	1250	1295	1130	1070	1235	1295
3	30	70	1240	1285	1130	1050	1200	1240
4	40	60	1240	1290	1135	1060	1175	1210
5	50	50	1240	1280	1140	1075	1200	1230
6	60	40	1245	1295	1135	1075	1210	1235
7	70	30	1250	1295	1130	1065	1200	1240
8	80	20	1240	1290	1125	1075	1205	1245
9	90	10	1235	1275	1120	1080	1210	1230

Eine helle Grundmasse, bestehend aus Glas, enthält der Hauptsache nach kleine Diopsidnädelchen, zwischen welchen oft ganz regellos Labradorkrystalle eingebettet liegen. Die Schmelze des Versuches 4 zeigt an einigen Stellen eine der mikropoikilitischen Struktur ähnliche Verwachsung, welche wir in den anderen Schliffen nicht finden (Taf. I, Fig. 5).

Als Ausscheidungsprodukte treten in den Schmelzen auf: Augit, Labrador, Diopsid und Glas. Nur bei überwiegendem Auftreten des Labradors kam die andere Komponente nicht zur Ausscheidung (Versuch 8 und 9). Die Diopside haben teilweise Tonerde und Na aufgenommen; letzteres wurde durch Prüfung mit Uranylacetat festgestellt. Es entstanden also auch in dieser Reihe Augite, welche sich sehr häufig als Einschlußprodukt großer Plagioklaskrystalle vorfinden. Merkwürdig ist, daß bei den Versuchen mit natürlichem Diopsid der Augit immer entstand, während er hier nur in geringer Menge zur Ausscheidung kam, in vielen Schliffen sogar ganz fehlt. Die Ursache hierfür liegt wohl in der verschiedenen chemischen Zusammensetzung des natürlichen und künstlichen Diopsids; der Fe-haltige hedenbergitartige Pyroxen

ist zu Umsetzungen jedenfalls mehr geneigt als ein Diopsid von der einfachen Formel $CaMgSi_2O_6$.

In den natürlichen Schmelzen setzen das Fe sowie kleine Mengen von anderen basischen Atomgruppen die Zähigkeit der Schmelze doch so weit herab, daß Reaktionen leichter vor sich gehen können als in den stark viskosen der künstlichen Reihe. Dieser letztere Umstand dürfte auch der Grund sein, weshalb der Diopsid in den letzten beiden Versuchen im Glase stecken geblieben ist.

Der Labrador ist in allen Versuchen zur Ausscheidung gekommen. Mehreremale, namentlich dort, wo der Plagioklas im Überschuß in der Schmelze vorhanden war, setzte sich die Bildung des Labradors auch nach der Abscheidung des Diopsids fort. Seine Ausbildung erfolgte meist in langen Nadeln, nur selten in mehr körniger Form, dann jedoch immer von größeren Pyroxenkrystallen eingeschlossen. Manche Krystalle besitzen eine höhere Auslöschung von zirka 25 bis 28°, sind daher Ca-reicher geworden. In Versuch 5 ist sogenannte Aggregatpolarisation eingetreten, die Auslöschungsschiefe daher nur schwer festzustellen; dieselbe wächst ebenso wie die Lichtbrechung von außen zirka 20°, nach innen zirka 28°, so daß der Kern die größte Basizität besitzt. Auch bei den Augiten der vorigen Reihe traten ähnliche Erscheinungen auf.

Die Differentiation wird durch die größere Viskosität des Magmas entschieden nachteilig beeinflußt. Nach C. Doelter tritt gerade dort gerne Differentiation ein, wo die beiden Komponenten annähernd in gleicher Menge in der Schmelzlösung vorhanden sind.[2] Ein treffendes Beispiel eben erwähnten Satzes sahen wir in der natürlichen Reihe, wo wir statt einer Eutektstruktur Sonderung in zwei Partien erhielten. Bei den künstlich zusammengesetzten Schmelzen dieser Reihe sind wohl auch Differentiationserscheinungen zu erkennen; so hat sich in Versuch 4 der Labrador an den Tiegelwänden abgesetzt, in Versuch 6 ist sogar eine völlige Trennung der beiden Komponenten eingetreten, doch ist dieses Absonderungsbestreben lange nicht so charakteristisch wie in den Versuchen der letzten

---

[1] C. Doelter, Chem. phys. Min., XI, p. 147.

Reihe; die Trennung ist vielmehr eine schlierenartige und entspricht dem Falle *A* 1 *α* der von R. Freis aufgestellten Differentiationstabelle.

Die Schmelzpunktsbestimmungen ergaben folgendes Resultat (Fig. 5):

Die Schmelzpunkte der Krystallisationsprodukte ebenso wie die der Gläser liegen im ersten Falle um zirka 80°, im

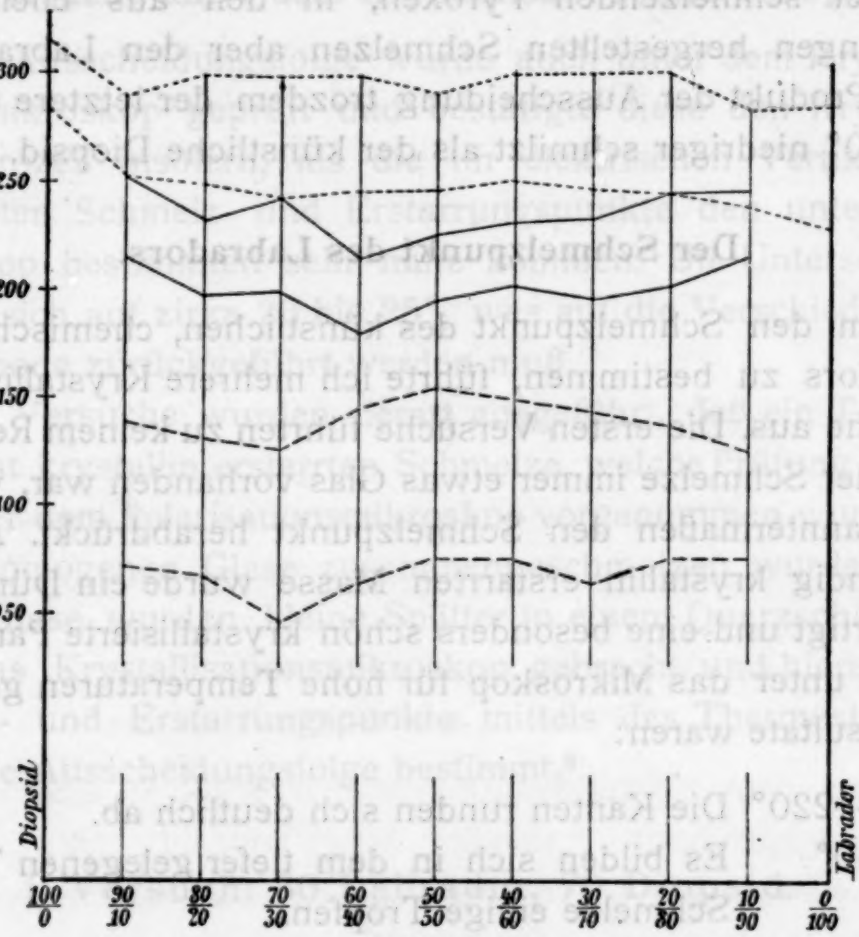


Fig. 5.

—— Erweichungspunkte des Glases (T_1, T_2).
---- Erstarrungspunkte (T_3, T_4).
..... Schmelzpunkte der Krystallisationsprodukte (Δ_1, Δ_2).

zweiten Falle noch um zirka 60° höher als dieselben Punkte der vorigen Reihe. Die Kurven der Punkte Δ_1 und Δ_2 verlaufen ähnlich wie bei natürlichem Labrador und Diopsid.

Eine Erniedrigung unter den Schmelzpunkt der niedriger schmelzenden Komponente hat diesmal nicht stattgefunden; die Schmelzpunktserniedrigung ist nur eine einseitige.

Was die Kurve der amorphen Phasen betrifft, so verläuft dieselbe viel unregelmäßiger. Den tiefsten Schmelzpunkt

besitzt die Mischung 60 Diopsid, 40 Labrador; dieselbe ist auch durch ein geringes Schmelzintervall gekennzeichnet.

C. Doelter hat die Ansicht widerlegt, daß die am schwersten schmelzbare Komponente zuerst auskrystallisieren muß. Der Schmelzpunkt übt sicherlich einen gewissen Einfluß aus, aber bei weitem nicht den, welchen man ihm früher zuschrieb. So sehen wir in der natürlichen Reihe immer den niedriger schmelzenden Pyroxen, in den aus chemischen Mischungen hergestellten Schmelzen aber den Labrador als erstes Produkt der Ausscheidung trozdem der letztere um beinahe 80° niedriger schmilzt als der künstliche Diopsid.

Der Schmelzpunkt des Labradors.

Um den Schmelzpunkt des künstlichen, chemisch reinen Labradors zu bestimmen, führte ich mehrere Krystallisationsversuche aus. Die ersten Versuche führten zu keinem Resultate, da in der Schmelze immer etwas Glas vorhanden war, welches ja bekanntermaßen den Schmelzpunkt herabdrückt. Aus der vollständig krystallin erstarrten Masse wurde ein Dünnschliff angefertigt und eine besonders schön krystallisierte Partie desselben unter das Mikroskop für hohe Temperaturen gebracht. Die Resultate waren:

1210—1220°	Die Kanten runden sich deutlich ab.
1240°	Es bilden sich in dem tiefer gelegenen Teil der Schmelze einige Tropfen.
1260°	Die Tropfenbildung nimmt zu.
1270°	Der größte Teil ist flüssig, aber noch keine Formänderung. Auffallende Schleierbildung.
1275°	Vollkommen flüssig.
1280—1290°	Die Schmelze ist durchsichtig, jedoch so zäh, daß dieselbe nicht in einen Tropfen zusammenfließt.
1280°	Beginn der Abkühlung.
1185°	Beginn der Krystallbildung.
1170—1160°	Es bilden sich feine Nädelchen in büschelförmiger Anordnung.
1140°	Die Krystallbildung setzt sich fort.
1115°	Alles erstarrt. Auch etwas Glas hat sich gebildet.

Der künstliche, doch nicht ganz glasfreie Labrador schmilzt also zwischen 1220 bis 1285°. Auch C. Doelter hat für den Schmelzpunkt des Labradors fast den gleichen Wert erhalten; er beträgt nach diesem Forscher 1275°.[1] Für den glasfreien Labrador dürfen wir jedoch immerhin eine Erhöhung von mindestens 30 bis 50° annehmen.

Versuche unter dem Krystallisationsmikroskop.

Die Ausscheidungsfolge wurde auch unter dem Krystallisationsmikroskop geprüft und bestätigte diese den Krystallisationsprozeß insofern, als die im elektrischen Vertikalofen bestimmten Schmelz- und Erstarrungspunkte den unter dem Mikroskop bestimmten sehr nahe kommen. Die Unterschiede beliefen sich auf zirka 20 bis 25°, was auf die Verschiedenheit der Methode zurückgeführt werden muß.

Die Versuche wurden derart ausgeführt, daß ein Teil der möglichst krystallin erstarrten Schmelze, welche Prüfung jedesmal unter dem Polarisationsmikroskop vorgenommen wurde, zu einem homogenen Glase zusammengeschmolzen wurde. Von diesem Glase wurden kleine Splitter in einem Quarzschälchen unter das Krystallisationsmikroskop gebracht und hierauf die Schmelz- und Erstarrungspunkte mittels des Thermostromes sowie die Ausscheidungsfolge bestimmt.[2]

I. Versuch: 30 Labrador, 70 Diopsid.

Für die Schmelz- und Erstarrungspunkte wurde nach der Bestimmung im elektrischen Ofen erhalten:

T_1—T_2.....1200 bis 1240°,
T_3—T_4.....1130 bis 1045°.

Aus dem Krystallisationsversuch, den ich mit dieser Mischung anstellte, ergaben sich als Ausscheidungsprodukte in der Aufeinanderfolge: Labrador, Diopsid und helles Glas.

Das Glas wurde bis 1200° erhitzt und dann sehr langsam

---

[1] Zeitschrift für Elektrochemie, Bd. 12 (1906).

[2] Methode siehe C. Doelter, Silikatschmelzen, III.

abgekühlt, indem die Temperatur durch einen Widerstand beliebige Zeit lang konstant gehalten werden konnte.

980—1000°	Die Kanten beginnen sich zu runden.
1100°	Beginn des Schmelzprozesses.
1170—1200°	Die Schmelze verändert ihre Gestalt. Bei 1200° war alles vollkommen geschmolzen.
1160°	Beginn der Bildung von sehr feinen Labradornädelchen an den Rändern der Schmelze.
1130—1100°	Die Bildung der Krystalle nimmt bedeutend zu.
1040—1060°	Unter den Labradornädelchen zeigen sich kleinere Krystalle von hellerer Farbe und geringerer Lichtbrechung; es sind dies Diopside.
1035°	Beginn des Festwerdens.
1010°	Auch das Glas verfestigt sich; es hat sich jedoch nur sehr wenig gebildet.

II. Versuch: 50 Labrador, 50 Diopsid.

Für die Schmelz- und Erstarrungspunkte erhielt ich:

T_1—T_2 . . . . . 1200 bis 1230°,
T_3—T_4 . . . . . 1140 bis 1070°.

Aus dem Krystallisationsversuch ergaben sich als Ausscheidungsprodukte Labrador und Diopsid; die Labradorausscheidung setzte sich aber nach Bildung des Diopsids noch fort, endlich Glas. Das Glas wurde diesmal bis 1240° erhitzt.

1000—1060°	Die Kanten beginnen ihre Form zu verändern.
1165°	Beginn des Schmelzens.
1200—1220°	Das Glas schmilzt zusammen.
1240°	Alles vollkommen geschmolzen.
1185°	Die ersten Labradornadeln erscheinen in der Schmelze.
1160°	Die Schmelze ist fast krystallin und besteht aus einer großen Menge kleinster Labradorkryställchen.
1130°	In der Glaspartie erscheinen längliche Nadeln von Diopsid.

1120° Die Diopsidausscheidung hält noch an. Labrador bildet sich nicht mehr.
1130—1100° Alles krystallin erstarrt, kein Glas.

III. Versuch: 70 Labrador, 30 Diopsid.

Die Bestimmung im elektrischen Ofen ergab:

T_1—T_2.....1200 bis 1235°,
T_3—T_4.....1135 bis 1060°.

Der Schliff zeigte eine Differenzierung in eine labradorreiche Partie und einen glashaltigen Randsaum kleiner Diopsidkryställchen. Labrador war das erste Ausscheidungsprodukt.

1100° Die Kanten verändern sich.
1130—1150° Ist der größte Teil des Glases geschmolzen.
1200° Alles flüssig.
1240° Die Schmelze bildet einen zähen Tropfen.
1120° Beginn der Krystallbildung. An den Rändern scheiden sich sehr kleine nadelförmige Kryställchen ab. Nicht identifizierbar, da die Schmelze einen Tropfen bildet.
1110—1080° Die Krystallbildung schreitet fort.
1000° Alles erstarrt mit Ausnahme des Glases.
980° Auch das Glas ist fest.

Bei den Versuchen unter dem Krystallisationsmikroskop schied sich also der Labrador immer zuerst aus; der Diopsid folgte erst in zweiter Linie oder er erstarrte glasig. Auch konnte beobachtet werden, wie die Bildung des Labradors über die Abscheidung des Diopsids hinaus fortdauerte.

Zeittemperaturkurven.

(Fig. 6.)

Temperaturschwankungen treten auch bei den aus chemischen Mischungen hergestellten Schmelzen auf. Auffallend ist jedoch das verhältnismäßig rasche Sinken der Temperatur

gegen das Ende der Erstarrung hin, was besonders bei einem Vergleich der Kurven mit denen der vorigen Reihe auffällt. Die Mischung 50 : 50 enthält bei 1130° einen scharfen Knickpunkt; derselbe differiert nur um 10° mit dem Punkte T_3 und konnte auch mit Hilfe des Platinstabes als oberer Ausscheidungspunkt ermittelt werden. Auch in den Kurven I und II ist eine Kurvenänderung bei 1130° bemerkbar. Auch hier konnten die Knickpunkte mit dem Beginn der Erstarrung identifiziert werden. Die Kontrollversuche mit dem Krystallisationsmikroskope ergaben eine gute Übereinstimmung, sowohl was Dauer der Abkühlung als Ausscheidung betrifft.

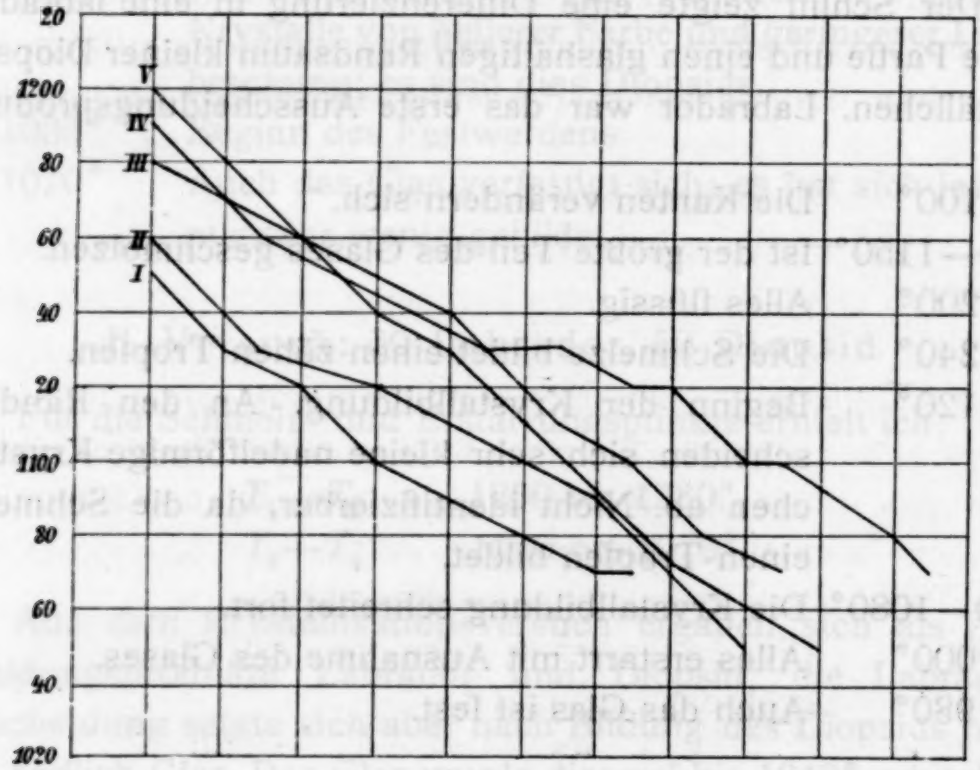


Fig. 6.

Labrador-Diopsid (chemische Mischungen).

IV. Reihe.

Labrador-Nephelin.

(Mineralgemenge.)

Verwendet wurden folgende Mineralien: Labrador aus Kamenoi Brod, Δ_1—Δ_2 1190 bis 1225°, und Nephelin aus Miass im Ilmengebirge, Δ_1—Δ_2 1190 bis 1220°.

Versuch	Mengenverhältnis		Krystallisationsprodukte				Glas	
			Schmelzpunkte		Erstarrungspunkte		Schmelzpunkte	
	Labrador	Nephelin	Δ_1	Δ_2	T_3	T_4	T_1	T_2
1	20	80	1130°	1210°	1090°	1010°	1110°	1190°
2	30	70	1120	1200	1075	1020	1090	1170
3	50	50	1125	1180	1060	945	1075	1160
4	70	30	1140	1210	1105	1005	1110	1185
5	80	20	1150	1215	1090	1010	1125	1185

In dieser Versuchsreihe treten als Ausscheidungsprodukte auf: Labrador, Nephelin, ein Ca-ärmerer und Na-reicherer Plagioklas der Andesinreihe und Glas.

Am schönsten entwickelt sind die Labradorkrystalle. Daß dieselben in allen Versuchen das erste Ausscheidungsprodukt darstellen, erkennt man daran, daß sie von den Nephelinskeletten häufig eingeschlossen werden, oder der Nephelin liegt in vollständig allotriomorpher Begrenzung zwischen idiomorph ausgebildeten Labradorkrystallen und erinnert dadurch an die sogenannte Nephelinfülle in Nephelinbasalten und Nephelinbasaniten, wo er oftmals als farblose Zwischenmasse auftritt (Taf. II, Fig. 6). In den Schmelzen sind die Nephelinskelette und kleine Labradornädelchen oftmals radial um die größeren Krystalle angeordnet und erwecken hierdurch den Eindruck einer Strömung gegen den Mittelpunkt hin. Die Ursache dieser Strömungserscheinungen liegt in Konzentrationsänderungen der feuerflüssigen Schmelze. Bei der Krystallisation wird Wärme frei. Der Krystall wächst, indem er der übersättigten Lösung Substanz entzieht, wodurch die Übersättigung rings um den Krystall aufgehoben wird; infolge der eintretenden Dichteänderung steigt die in unmittelbarer Nähe des Krystalls befindliche Lösung auf, wodurch dieses fluidale Gepräge entsteht.[1]

Einen Beweis dafür, daß die Schmelzen sehr viskos waren, liefert der Umstand, daß sich der Nephelin nur skelettartig

[1] C. Doelter, Phys. chem. Min., Kap. XIX, p. 185.

entwickelte; diese Krystallskelette besitzen ein eigenartiges Aussehen. Von einem Krystallisationszentrum aus wachsen die Nephelinleisten in einspringenden Winkeln von zirka 120° zu sechseckigen Querschnitten heran und bilden auf diese Weise sehr hübsche ornamentartige Wachstumsformen. Nur vereinzelt haben sich die Nepheline in kleinen holoedrischen Prismen abgesetzt, dann aber meist differenziert vom Labrador. Diese gedrungenen kleinen Nephelinsäulchen bilden sich nur bei sehr langsamer Abkühlung und zeigen, daß die Krystallisationsgeschwindigkeit in der Richtung der Hauptachse eine sehr geringe ist. Oftmals erstarrte das Nephelinmolekül auch glasig. Dieses Glas besitzt jedoch keinen ganz isotropen Charakter, indem im polarisierten Lichte undulöse Auslöschungswellen darüber hingleiten. Ein weiteres Ergebnis dieser Versuchsreihe sind die Differentiationserscheinungen in Versuch 3 und 5. Dieselben sind schon an der verschiedenen Färbung recht gut zu erkennen (Taf. II, Fig. 10). Zu erwähnen wäre noch, daß gerade dort, wo wie in Versuch 3 eine Eutektstruktur auftreten sollte, die Fe-reiche krystallinische Partie sich von dem glasigen Anteil der Schmelze trennte, und die Beobachtung, daß in dem Fe-reicheren Teile der Schmelze desselben Versuches sich größere Krystalle gebildet hatten als in dem Fe-armen.

Die Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungspunkte ergab folgendes Resultat (Fig. 7):

Die Kurve der krystallinen Gemenge zeigt eine Erniedrigung unter den Schmelzpunkt der niedriger schmelzenden Komponente.

Die Kurve der Gläser verläuft der der krystallinen Gemenge ziemlich parallel; eine Eutektstruktur ist nirgends wahrzunehmen. Die verschiedene Krystallisationsgeschwindigkeit, das verschiedene Krystallisationsvermögen, die Unterkühlung und die Bildung neuer Verbindungen verhinderten die Entstehung einer solchen Struktur. Auch fehlt gerade den Schmelzen, welche Nephelin enthalten, oftmals ein Eutektikum und verhält sich dieses Mineral in dieser Hinsicht ähnlich dem Albit. Die Erstarrungspunkte liegen zirka 175 bis 200° tiefer als die Schmelzpunkte. Die beiden Silikate scheinen dem

Raoult'schen Gesetz zu folgen, denn die Schmelzpunkte der krystallinen Gemenge liegen unter den Schmelzpunkten der beiden Ausgangskomponenten; auch in der zweiten Versuchsreihe ist dies zu beobachten. Daß aber die Raoult'sche Formel auf die beiden Silikate nicht anzuwenden ist, dafür spricht die mikroskopische Untersuchung; denn die Schmelzen enthielten

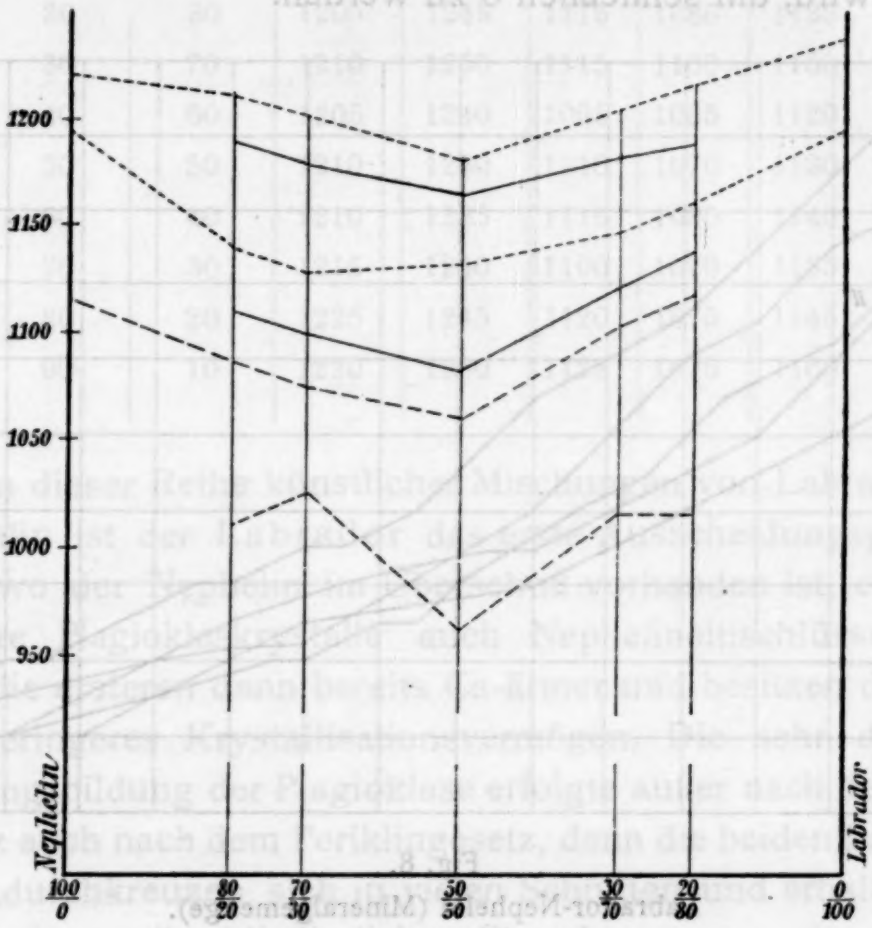


Fig. 7.

—— Erweichungspunkte des Glases (T_1, T_2).
---- Erstarrungspunkte (T_3, T_4).
..... Schmelzpunkte der Krystallisationsprodukte (Δ_1, Δ_2).

trotz langsamer Abkühlung noch Glas. Das Raoult'sche Gesetz kann jedoch nur bei vollkommen glasfreien Schmelzen Anwendung finden, da sonst drei statt zwei Komponenten vorliegen.

Zeittemperaturkurven.

(Fig. 8.)

Die Erstarrungskurven sinken wie in der ersten und zweiten Reihe ziemlich rasch und gehen dann bei beginnender

Ausscheidung in ein mehr konvexes Stück über. Die Kurve 3 enthält einen charakteristischen Knickpunkt, sowie einen etwas mehr horizontalen Ast, welcher auch den übrigen Kurven nicht ganz fehlt. Vielleicht hängt dies nach der Roozeboom'schen Anschauung mit dem Eutektikum zusammen, insofern mit der Konzentrationsänderung auch das horizontale Kurvenstück kürzer wird, um schließlich 0 zu werden.

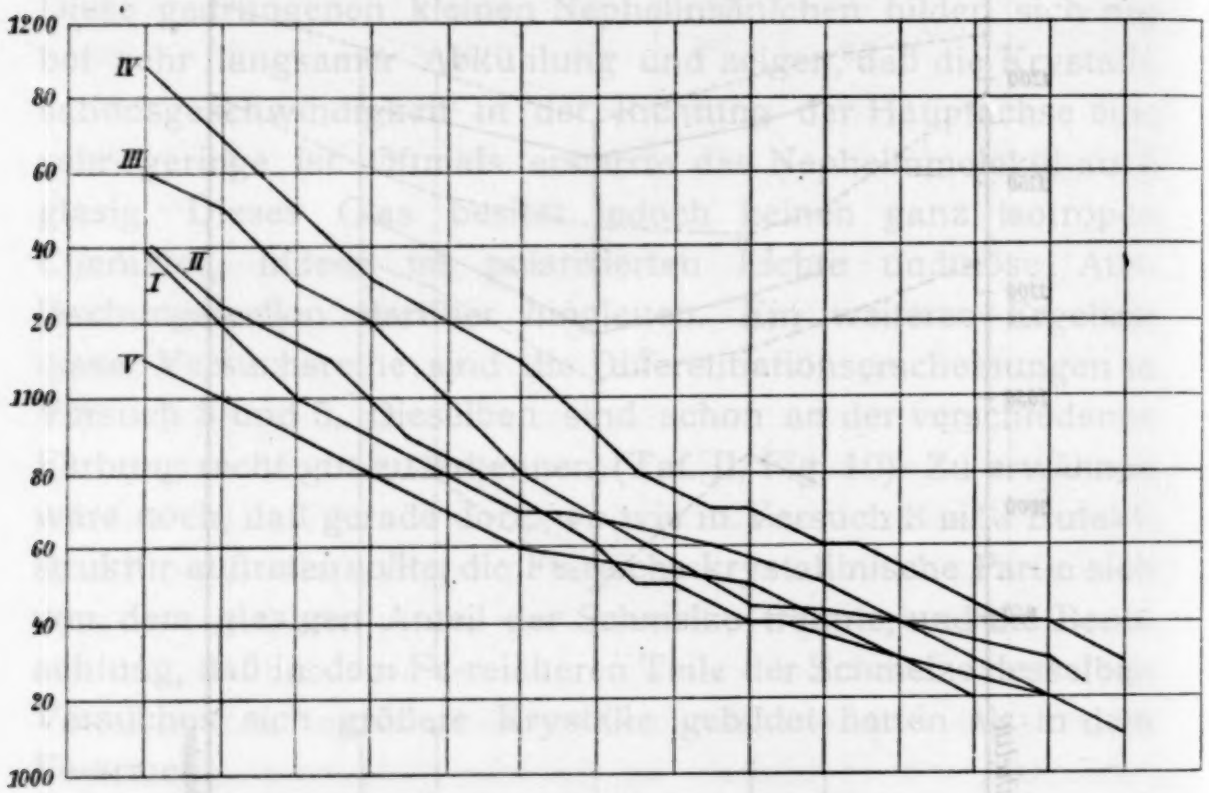


Fig. 8.
Labrador-Nephelin (Mineralgemenge).

V. Reihe.

Labrador-Nephelin.

(Chemische Mischungen.)

Die chemische Zusammensetzung der Mischungen war die folgende:

$$\text{Labrador} \begin{cases} 2(CaAl_2Si_2O_8) \\ NaAlSi_3O_8 \end{cases}$$

und

$$\text{Nephelin } NaAlSiO_4.$$

Die Versuchsbedingungen waren dieselben wie in der letzten Reihe.

Versuch	Mengenverhältnis		Krystallisationsprodukte				Glas	
			Schmelzpunkte		Erstarrungspunkte		Schmelzpunkte	
	Labrador	Nephelin	Δ_1	Δ_2	T_3	T_4	T_1	T_2
1	10	90	1220°	1240°	1135°	1075°	1155°	1225°
2	2	80	1205	1245	1115	1085	1135	1220
3	3	70	1210	1250	1115	1100	1150	1210
4		60	1205	1240	1095	1055	1120	1200
5	5	50	1210	1250	1110	1070	1130	1185
6	60	40	1210	1235	1110	1050	1140	1175
7	70	30	1215	1240	1100	1070	1135	1175
8	80	20	1225	1245	1120	1075	1145	1190
9	90	10	1220	1230	1125	1075	1160	1195

In dieser Reihe künstlicher Mischungen von Labrador und Nephelin ist der Labrador das erste Ausscheidungsprodukt; dort, wo der Nephelin im Überschuß vorhanden ist, enthalten größere Plagioklaskrystalle auch Nephelineinschlüsse, doch sind die ersteren dann bereits Ca-ärmer und besitzen demnach ein geringeres Krystallisationsvermögen. Die sehr deutliche Zwillingsbildung der Plagioklase erfolgte außer nach dem Albitgesetz auch nach dem Periklingesetz, denn die beiden Lamellenzüge durchkreuzen sich in vielen Schnitten und erhalten hierdurch einen mikroklinähnlichen Charakter.

Im allgemeinen schieden sich die Nepheline um so früher aus, je weniger Labrador in der Schmelze vorhanden war; selbst dann, wenn nicht so langsam abgekühlt worden war, hatten sich prismenartig ausgebildete Nephelinkryställchen gebildet. Der Nephelin bildet in den meisten Schliffen Krystalle mit treppenförmig vertieften Flächen, sogenannte gestrickte Formen,[1] ganz ähnlich dem Versuch 2 in der Reihe mit natürlichen Mineralien (Taf. II, Fig. 7). Unter gekreuzten Nikols werden manche dieser Nephelinskelette scheinbar isotrop; die Ursache hierfür liegt in einer Anhäufung kleinster Nephelin-

[1] Bruhns, Elemente der Krystallographie (1902).

nädelchen.[1] Deutlich erkennt man das Bestreben des Nephelinmoleküls, reguläre Sechsecke zu bilden, sowie die Tatsache, daß die Bildung der Krystalle von innen nach außen zu fortschreitet.

Die Korrosion hat die Krystalle dieser künstlichen Schmelzen nicht in demselben Maße angegriffen wie in den natürlichen; doch wurden die Plagioklasnadeln stärker gelöst als die Nephelinkryställchen, da das Glas sehr viel Ca enthält, denn, mit H_2SO_4 in Reaktion gebracht, bildeten sich schöne Gipskryställchen (Taf. II, Fig. 8).

Die Differentiation ist in dieser Reihe eine mehr schlierenartige; die eine Komponente steckt in mehr oder weniger ovaler bis kreisrunder Form in der anderen, ohne jedoch eine scharfe Abgrenzung zu besitzen. In Versuch 8 sehen wir wohl etwas schärfer abgetrennte Glaspartien, doch sind dieselben von krystallinischen Partien durchzogen und daher nicht so auffallend, wie wir es bei den natürlichen Mineralgemengen der früheren Reihe beobachten konnten.

Die Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungspunkte hatte folgendes Ergebnis (Fig. 9):

Die Kurve der Punkte Δ_1 und Δ_2 liegt um zirka 75°, beziehungsweise 45° höher als die der vorigen Reihe. Die obere Schmelzkurve der krystallinen Gemenge weist keine Erniedrigung unter den Schmelzpunkt der niedriger schmelzenden Komponente auf. Die Kurve des Glases verläuft dagegen sehr unregelmäßig. Ein scharfer eutektischer Punkt ist nicht wahrzunehmen; am meisten entsprechen würde einem solchen die Mischung 60 Labrador, 40 Nephelin. Bei Mineralien mit nicht sehr differentem Schmelzpunkt liegt derselbe ja meistens in der Mitte; auch das verhältnismäßig geringe Schmelzintervall spricht dafür.

Infolge der Unterkühlung liegen die Erstarrungskurven um fast 150° tiefer als die Schmelzkurven. Durch die Untersuchungen im Mikroskop wurde festgestellt, daß sich die Labradore zwischen 1190 bis 1130°, die Nepheline bei 1130° bildeten. Vollständige Erstarrung trat bei zirka 1080° ein, was

---

[1] H. Reiter, Experimentelle Studien an Silikatschmelzen (1906).

mit den Beobachtungen im elektrischen Vertikalofen ziemlich gut übereinstimmt. Bei Labrador-Nephelin scheidet sich gerne der erstere zuerst aus und in Gesteinen finden wir den Labrador fast immer vor dem Nephelin abgeschieden. Demnach scheint das Krystallisationsvermögen des künstlichen Nephelins etwas größer zu sein als das des natürlichen, da in den Versuchen dieser Reihe die Skelettbildung sehr mangelhaft auftritt.

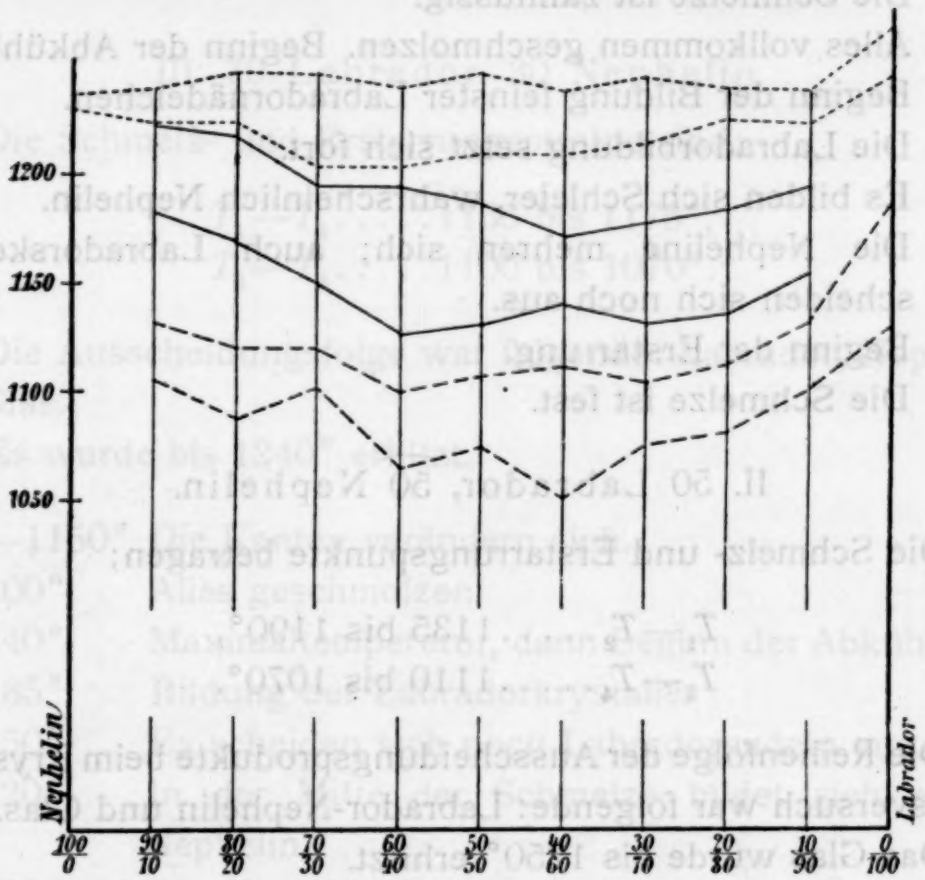


Fig. 9.

—— Erweichungspunkte des Glases (T_1, T_2).
---- Erstarrungspunkte (T_3, T_4).
..... Schmelzpunkte der Krystallisationsprodukte (Δ_1, Δ_2).

Versuche unter dem Krystallisationsmikroskop.

Die Versuchsanordnung war die gleiche wie in der dritten Reihe:

I. 30 Labrador, 70 Nephlin.

Für die Schmelz- und Erstarrungspunkte wurde nach den Bestimmungen im elektrischen Ofen erhalten:

T_1—T_2.....1150 bis 1210°,
T_3—T_4.....1115 bis 1100°.

Bei dem Krystallisationsversuch im Fourquignonofen erhielt ich als Ausscheidungsprodukte: Labrador in Nadeln und Nephelin in blaugrauen Tafeln, daneben auch Glas.

Das Glas wurde bis 1240° erhitzt.

1160° Die Kanten der Hohlräume beginnen sich zu runden.
1200° Verändert sich auch die äußere Form.
1220° Die Schmelze ist zähflüssig.
1240° Alles vollkommen geschmolzen. Beginn der Abkühlung.
1200° Beginn der Bildung feinster Labradornädelchen.
1165° Die Labradorbildung setzt sich fort.
1145° Es bilden sich Schleier, wahrscheinlich Nephelin.
1130° Die Nepheline mehren sich; auch Labradorskelette scheiden sich noch aus.
1120° Beginn der Erstarrung.
1110° Die Schmelze ist fest.

II. 50 Labrador, 50 Nephelin.

Die Schmelz- und Erstarrungspunkte betragen:

T_1—T_2 . . . . . 1135 bis 1190°,
T_3—T_4 . . . . . 1110 bis 1070°.

Die Reihenfolge der Ausscheidungsprodukte beim Krystallisationsversuch war folgende: Labrador-Nephelin und Glas.

Das Glas wurde bis 1250° erhitzt.

1130—1150° Die Kanten runden sich ab.
1170° Ein kleiner Teil der Schmelze fließt tropfenartig zusammen.
1200—1230° Alles geschmolzen.
1240° Die Schmelze ist ganz dünnflüssig.
1190° Bilden sich vom Rande aus kleinste feine Labradornädelchen.
1185° Die Nadeln wachsen und nehmen an Größe bedeutend zu. An einigen Stellen scheiden sich noch neue aus.
1175° Die Kryställchen beginnen sich auch in dem mittleren Teile des Glases zu bilden, einige zeigen deutliche Lamellenstreifung.

1165—1160° Der Nephelin fängt an, sich auszuscheiden; auch Labradore bilden sich noch.
1140° Nephelinbildung.
1110° Die Schmelze beginnt zu erstarren; die glasigen Teile sind noch flüssig.
1100—1095° Auch das Glas ist fest, es hat sich jedoch nur in geringer Menge gebildet.

III. 70 Labrador, 30 Nephelin.

Die Schmelz- und Erstarrungspunkte sind:

T_1—T_2.....1135 bis 1175°,
T_3—T_4.....1100 bis 1070°.

Die Ausscheidungsfolge war folgende: Labrador, Nephelin und Glas.

Es wurde bis 1240° erhitzt.

1140—1150° Die Kanten verändern sich.
1200° Alles geschmolzen.
1240° Maximaltemperatur, dann Beginn der Abkühlung.
1185° Bildung der Labradorkrystalle.
1150° Es scheiden sich noch Labradornadeln aus.
1120° In der Mitte der Schmelze bildet sich etwas Nephelin.
1100° Die Krystalle haben sich bereits verfestigt, nur wenig Glas ist vorhanden, das bei
1080° erstarrt.

Die Versuche unter dem Krystallisationsmikroskop bestätigen also die bei den Krystallisationsprodukten bestimmte Ausscheidungsfolge. Auch hier deutet die eigentümliche Schleierbildung des Nephelins auf ein geringes Krystallisationsvermögen. Vielleicht hängt dies auch damit zusammen, daß sich dieses Mineral in die amorphe Phase umwandelt, ohne daß es flüssig wird. Die Nephelinschmelze ist eben sehr viskos und besitzt infolgedessen nur wenig Neigung, sich krystallinisch abzuscheiden. Die Plagioklaskrystalle haben sich in größeren Individuen gebildet als in den Versuchen der III. Reihe.

Zeittemperaturkurven.

(Fig. 10.)

Auch hier wurden die Abkühlungskurven unter dem Mikroskop kontrolliert und die Erstarrungspunkte T_3 und T_4 mit den im elektrischen Ofen bestimmten verglichen; auch diesmal wurden die Punkte etwas zu niedrig erhalten, da die Schmelzen infolge ihres hohen Sättigungsgrades sehr rasch

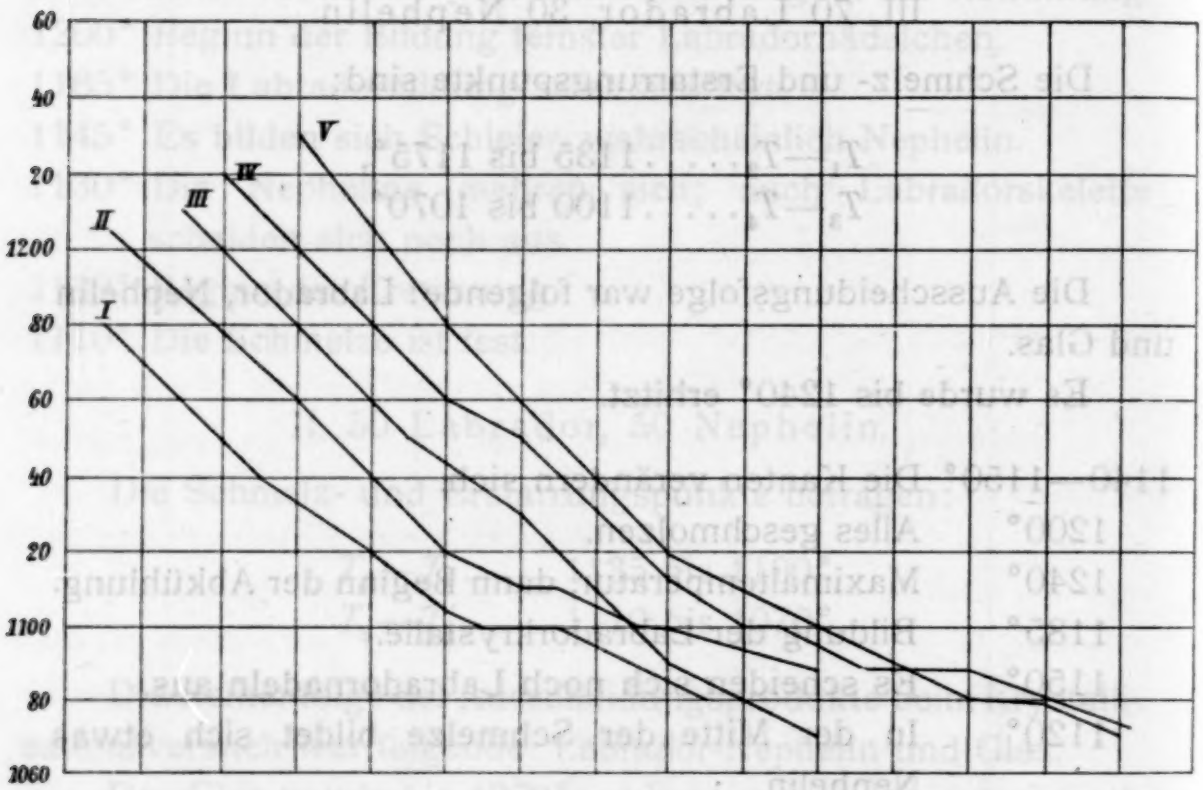


Fig. 10.
Labrador-Nephelin (Chemische Mischungen).

erstarrten. Im allgemeinen gleichen die Kurven denen der III. Reihe.

Vergleichen wir die mittels des Platinstabes im elektrischen Vertikalofen ermittelten Punkte mit den Knickstellen in den Kurven, so kommen wir auf eine Differenz von 20°; bei der Mischung 70 Labrador, 30 Nephelin stimmen jedoch beide ziemlich gut überein. Die Ursachen dieser Differenzen wurden bereits in der Einleitung dieser Arbeit besprochen, doch möchte ich erwähnen, daß sich in dieser Reihe auch die Resultate einer mehrmaligen Bestimmung der Erstarrungspunkte in einem Intervall von 20 bis 25° bewegte, namentlich dann, wenn

etwas Glas vorhanden war. In diesem Falle ist auch die optische Methode zur Bestimmung der Erstarrungspunkte ungenau.

Betrachten wir zusammenfassend die ausgeführten Versuche, so sehen wir, daß die Dissoziation als ein wichtiger Faktor der Mineralbildung in Betracht kommt. Wir gingen in jeder Reihe von zwei Komponenten aus und erhielten in den aus Mineralgemengen bestehenden Reihen neu Magneteisen und Augit, während in den aus chemischen Mischungen hergestellten künstlichen meist die beiden Komponenten wieder zur Ausscheidung kamen. Aber auch hier lassen die Plagioklaskrystalle bald eine Ca-Aufnahme, bald eine Ca-Abgabe erkennen, was vielfach auch die Ausscheidung beeinflußte, indem die Ca-reicheren ein offenbar größeres Krystallisationsvermögen besitzen, wie aus den angeführten Versuchen hervorgeht.

Daher ist es schon aus diesem Grunde recht unsicher, die eutektische Lehre mit allen ihren Konsequenzen auf die betreffenden Silikatmineralien anzuwenden, ganz abgesehen von der oft verschiedenen Krystallisationsgeschwindigkeit, der Unterkühlung, der starken Lösungskonzentration und den anderen schon früher erwähnten Faktoren, welche die Ursache sind, daß Theorie und Erfahrung nicht immer übereinstimmen.

Die Ausscheidungsfolge ohne Rücksicht auf die einzelnen Versuchsreihen war: Magnetit, gemeiner Augit, Ägirin, Labrador, Diopsid und Nephelin, endlich reiner Natronaugit (Akmit). Vergleichen wir diese Aufeinanderfolge mit der Rosenbusch'schen Regel,[1] so bemerken wir keine nennenswerte Abweichung von derselben, vielmehr steht dieselbe im Einklang mit dem Krystallisationsvermögen jener Mineralien, eine Tatsache, auf welche schon C. Doelter in dem dritten Teile seiner »Silikatschmelzen« hingedeutet hat. Auch die Versuche unter dem Krystallisationsmikroskop zeigten, daß die Ausscheidungsfolge eine konstante und niemals abhängig war von dem Mengenverhältnis der beiden Komponenten.

---

[1] C. Doelter, Petrogenesis, p. 132.

In vielen Versuchen erfolgte eine Trennung der femischen von den salischen Bestandteilen; die ersteren sanken infolge ihrer spezifischen Schwere zu Boden; doch sehen wir in der ersten Reihe das Magneteisen auch häufig über den ganzen Schliff ausgebreitet. Dies ist möglich, wenn man bedenkt, daß infolge von Übersättigung sekundär, d. i. nach dem Augit, ausgeschiedenes Magneteisen nicht mehr sinken kann, weil die Schmelze bereits zu zäh ist. Merkwürdig ist, daß gerade dort, wo, nach dem niedrigen Schmelzpunkt zu schließen, eher eine Eutektstruktur zu erwarten wäre, Differentiation eintritt, eine eigentliche eutektische Ausbildung aber niemals erhalten wurde.

Was die äußere Form und die Struktur natürlicher und künstlicher Mineralgemenge und der in diesen enthaltenen Krystalle betrifft, so ist vor allem wichtig festzustellen, daß dieselbe in beiden Reihen im wesentlichen die gleiche ist. So entsteht auch der künstliche Labrador und Diopsid immer in Nadeln und Leisten, der Nephelin dagegen mehr skelettartig und nur selten in kleineren Tafeln und Prismen. Die künstlichen Diopside sind jedoch in größeren Individuen zur Abscheidung gekommen, was seinen Grund darin haben mag, daß der Fe-Gehalt der in der Natur vorkommenden Pyroxene die Löslichkeit derselben erhöht, die am wenigsten lösliche Verbindung sich aber zuerst ausscheiden wird. Der Schmelzpunkt des Fe-freien Diopsids liegt ja zirka 100° höher als der des Fe-haltigen.[1] Auch R. Freis kam zu ähnlichen Resultaten, indem in seinen Versuchen die künstlichen Diopside ein bedeutendes Krystallisationsvermögen zeigten.

Bezüglich der Korrosionserscheinungen ist es auffallend, daß dieselben in den natürlichen Mineralgemengen stärker hervortreten als in den künstlichen Schmelzen. Die Korrosion wird durch zwei Faktoren verursacht: einmal durch die bei der Krystallisation freiwerdende Wärmemenge, das andere Mal durch die lösenden Eigenschaften des später erstarrenden Glases. Dieses Glas kann nun infolge andrer chemischer Zusammensetzung und durch seinen Fe-Gehalt länger

[1] C. Doelter, Über die Schmelzpunkte der Silikate (1906).

im flüssigen Zustand verharren und aus diesem Grunde auch länger auf die in ihm eingebetteten Krystalle einwirken, als dies bei künstlich hergestellten Schmelzen der Fall ist, da in diesen die Temperatur rascher sinkt, wie die Abkühlungskurven lehren. In sehr glasreichen Schmelzen ist die Korrosion natürlich am weitesten vorgeschritten.

Was die Schmelz- und Erstarrungskurven betrifft, so liegen die Schmelzpunkte der krystallinen Gemenge und Gläser bei den künstlichen Schmelzen höher als bei den natürlichen Mineralgemengen. Die Schmelzpunkte der krystallinen Gemenge liegen in allen Versuchsreihen auf einer mehr oder weniger geraden Linie, während die der Gläser eine bedeutende Erniedrigung unter die Schmelzpunkte der Komponenten zeigen.

In der Reihe Labrador-Diopsid erfolgte Krystallbildung bei einer Temperatur von 1120 bis 1190°, in der Reihe Labrador-Nephelin von 1120 bis 1200°.

Während in der ersten Reihe bei den künstlichen Schmelzen vollständige Erstarrung bei zirka 1040° eintrat, blieben die natürlichen Gemenge noch bis ungefähr 1000° weich. Oberhalb 1125° konnte bei letzteren noch keine Ausscheidung bemerkt werden; bei den künstlichen trat sie jedoch schon bei 1150° ein. In der Reihe Labrador-Nephelin war der tiefste Punkt vollständiger Erstarrung bei den chemischen Mischungen 1050°, bei den natürlichen 950°; der oberste Punkt für die Ausscheidung bei den ersteren 1140°, bei den natürlichen 1110°.

Wir sehen also, daß in den künstlichen Schmelzen die Ausscheidung relativ früher beginnt, die größere Viskosität aber die Krystallbildung wieder stark behindert. Wir können ferner beobachten, daß die Krystallausscheidung bei beiden Reihen der chemischen Mischungen früher begann, als die im elektrischen Vertikalofen bestimmten Punkte angeben, was insoferne natürlich erscheint, als die ersten Krystalle sich schon bilden, solange das Magma noch flüssig ist.

Vergleichen wir nun noch die Zeittemperaturkurven der natürlichen und künstlichen Mischungsreihen, so können wir trotz der vielen Faktoren, welche die Anwendung der Theorie auf Silikate einschränken, immerhin so viel aus den-

selben entnehmen, daß, abgesehen davon, daß die Kurven bei den natürlichen Gemengen etwas weniger steil verlaufen, zu beachten ist, daß bei den chemischen Mischungen sowohl als bei den natürlichen Gemengen Knickpunkte zwar auftreten, welche jedoch in den meisten Fällen zur Bestimmung des Ausscheidungspunktes nicht verwendet werden konnten. Vergleicht man nämlich den unter dem Krystallisationsmikroskop sichtbaren Beginn der Ausscheidung mit den im elektrischen Ofen ermittelten, so fällt derselbe keineswegs immer mit einem Knickpunkte der Kurve zusammen, wenn auch insoferne ein gewisser Zusammenhang existiert, als der Schmelzpunkt und die charakteristischen Erstarrungspunkte in einem Intervall von 100 bis 150° liegen, in welchem besonders die Unterkühlung wirkte.

Ob bei den Silikaten auch jene Teile der Theorie Anwendung finden werden, wonach das eutektische Gemisch durch ein im Verhältnis zu den übrigen Mischungen mehr oder weniger horizontales Kurvenstück charakterisiert sein soll, muß vorläufig dahingestellt bleiben. Weitere Versuche müssen erst angestellt werden, um diese überaus komplizierten Verhältnisse zu klären.

Den Herren Prof. Dr. C. Doelter und Dr. J. A. Ippen möchte ich auch auf diesem Wege meinen herzlichsten Dank für ihre Hilfe und Anleitung bei der Ausführung dieser Arbeit aussprechen.

Tafelerklärung.

Tafel I.

Fig. 1. Ägirinsphärolithen.
» 2. Differentiationserscheinung in einer Labrador-Diopsidschmelze. Die kleinen Nädelchen am Rande sind Labrador.
» 3. Labradorkrystalle.
» 4. Augitskelette.
» 5. Künstliche Diopsidnadeln.

Tafel II.

Fig. 6. Labradorskelette.
» 7. Wachstumsformen von künstlichem Nephelin.
» 8. Korrodierte Labradornadeln.
» 9. Schlierenbildung in einer fluidal struierten Ägirin-Nephelinschmelze.
» 10. Absonderung in eine Fe-reiche dunkle Glas- und eine Fe-freie krystallinische Partie von langen Labradornadeln.

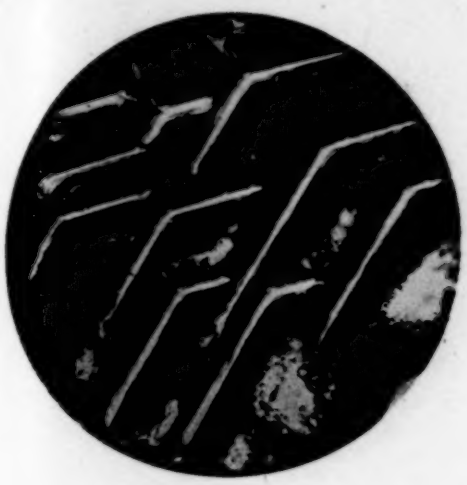


Fig. 6



Fig. 8



Fig. 10



Fig. 7

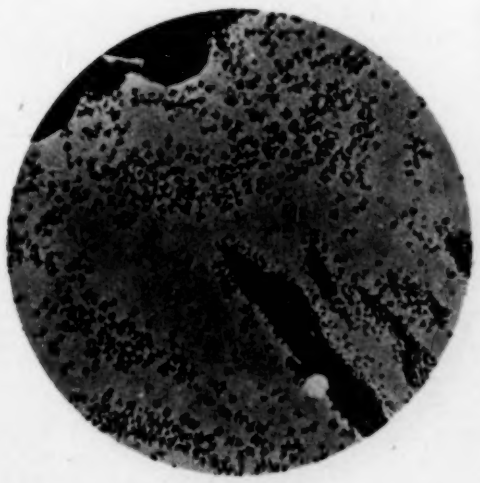


Fig. 9

Lichtdruck v. Max Jaffé, Wien.



Fig. 1



Fig. 3



Fig. 5



Fig. 2

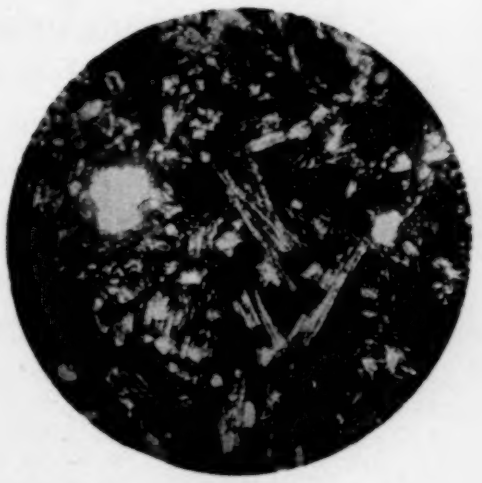


Fig. 4

Lichtdruck v. Max Jaffé, Wien.











Über die Zerstäubung des Iridiums im Wasserdampf und Kohlendioxyd; Bemerkungen über die Fortsetzung der Versuche, die Dichte der Kohlensäure nach dem Ausströmungsverfahren zu bestimmen

von

F. Emich.

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Graz.

(Mit 4 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1908.)

Vor gerade drei Jahren ist zuletzt über Versuche berichtet worden,[1] die ich unternommen habe, um die Dissoziation der Kohlensäure bei sehr hoher Temperatur zu bestimmen. Es hat sich damals als wünschenswert herausgestellt, diese Versuche in größerem Maßstabe, d. h. mittels größerer Iridiumröhren, zu wiederholen, denn ich habe die bestimmte Hoffnung gehabt, daß es dadurch und durch sonstige Verfeinerung des Verfahrens hätte möglich sein sollen, seine Genauigkeit derart zu erhöhen, daß die Zahlen für die Dichten auf $^1/_2$ bis 1% oder die für die Dissoziation auf 1 bis 2% sicher gewesen wären.

Diese Versuche sind dadurch ermöglicht worden, daß mir die hohe kaiserl. Akademie der Wissenschaften einen namhaften Beitrag aus dem Treitl-Fonds bewilligt hat, und ich erfülle eine angenehme Pflicht, wenn ich hierfür auch an dieser Stelle den tiefgefühltesten Dank ausspreche.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *26*, 1011, oder Sitzungsber. der Wiener Akad. der Wissensch., 1905, math.-naturw. Kl., CXIV, Abt. IIb, Juni.

Leider haben sich die Erwartungen nicht erfüllt, mit welchen die Arbeit in der angedeuteten Richtung fortgesetzt worden ist. Trotz vieler Variationen, mit welchen ich mich in mehreren hundert Versuchsreihen durch $2^1/_2$ Jahre bemüht habe, ist es nicht gelungen, so konstante Resultate zu erzielen, daß sich ihre Aufzählung lohnen würde. Es scheint, daß vor allem die Veränderlichkeit der Ausströmungsöffnung des Iridiumrohres, welche Veränderlichkeit offenbar mit der Zerstäubung des Metalles, die man nie ganz verhindern kann, zusammenhängt, die Schuld an diesen Mißerfolgen trägt.

Vielleicht ist es trotzdem gestattet, jenen Apparat kurz zu beschreiben, mit welchem die relativ besten Resultate erzielt worden sind. Bei demselben ließ ich die zu vergleichenden Gase, Kohlensäure und Stickstoff, bei konstanter Temperatur und annähernd konstantem Volumen expandieren.

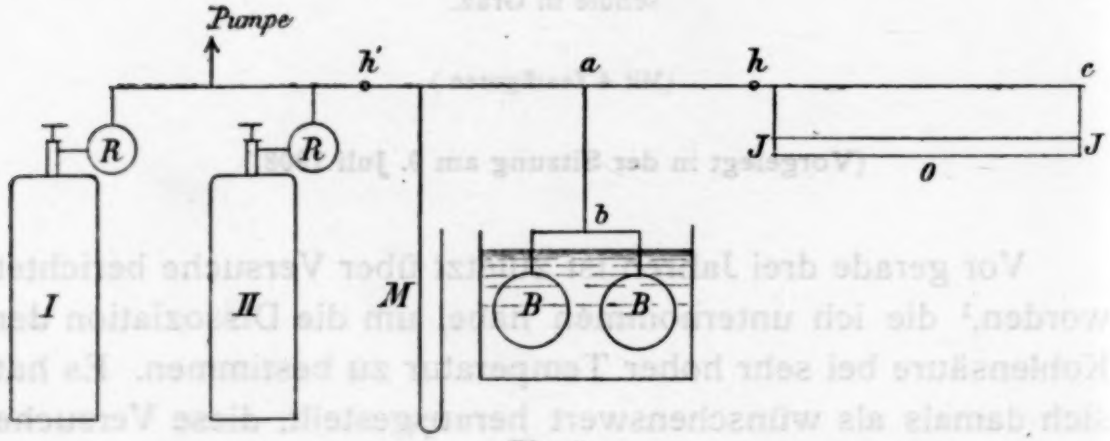


Fig. 1.

Die Gase wurden in Bomben I und II (vgl. die schematische Fig. 1) vorrätig gehalten, aus welchen sie durch die Reduzierventile *R* auf dem Wege *h' a b* in zwei Ballons *B B* von je zirka $^1/_2$ *l* Inhalt treten konnten, die sich in einem Thermostaten befanden. Das Ende des Systems bildete wie bisher die elektrisch heizbare Iridiumröhre *II* mit der Ausströmungsöffnung *O*, welch erstere bei den ausschlaggebenden Versuchen 1 *cm* weit und (ohne die Platinarmaturen) 13 *cm* lang war. Selbstverständlich war das System mit entsprechenden Hähnen versehen. Die Leitung *h' a h c* wurde durch Wassermäntel auf konstanter Temperatur gehalten.

Die automatische Registrierung der Ausströmungszeiten wurde wesentlich durch das (möglichst erschütterungsfrei aufgestellte) Manometer *M* besorgt, welches in Fig. 2 besonders abgebildet ist. α, β, γ... sind zehn Platinkontakte, welche beim Steigen des Quecksilbers der Reihe nach in Funktion treten, wenn man durch Drehen des Hebels *H* dafür sorgt, daß immer derjenige Kontakt eingeschaltet ist, welcher zunächst an die Reihe kommt. Der

Strom der Batterie *A* setzt dann im gegebenen Augenblick den Elektromagnet *x* des Chronographen in Tätigkeit.

Zu Beginn des Versuches wird bei geschlossenem Hahn *h* das System abwechselnd evakuiert und mit dem betreffenden Gas gefüllt. Dann wird *h* geöffnet und das Gas eine Weile durch *O* austreten gelassen. Unterdessen beruhigt sich das Quecksilber im Manometer; wenn nun ein bei *h'* angebrachter Hahn allmählich geschlossen wird, so beginnt jenes ohne alle Schwankungen zu steigen und man hat jetzt nur mehr den Chronographen in Gang zu versetzen und *H* im gegebenen Moment zu verschieben, d. h. immer dann, wenn der Strom die Marke hervorgebracht hat, welche dem Moment der Berührung von Platinspitze und Quecksilberkuppe entspricht.

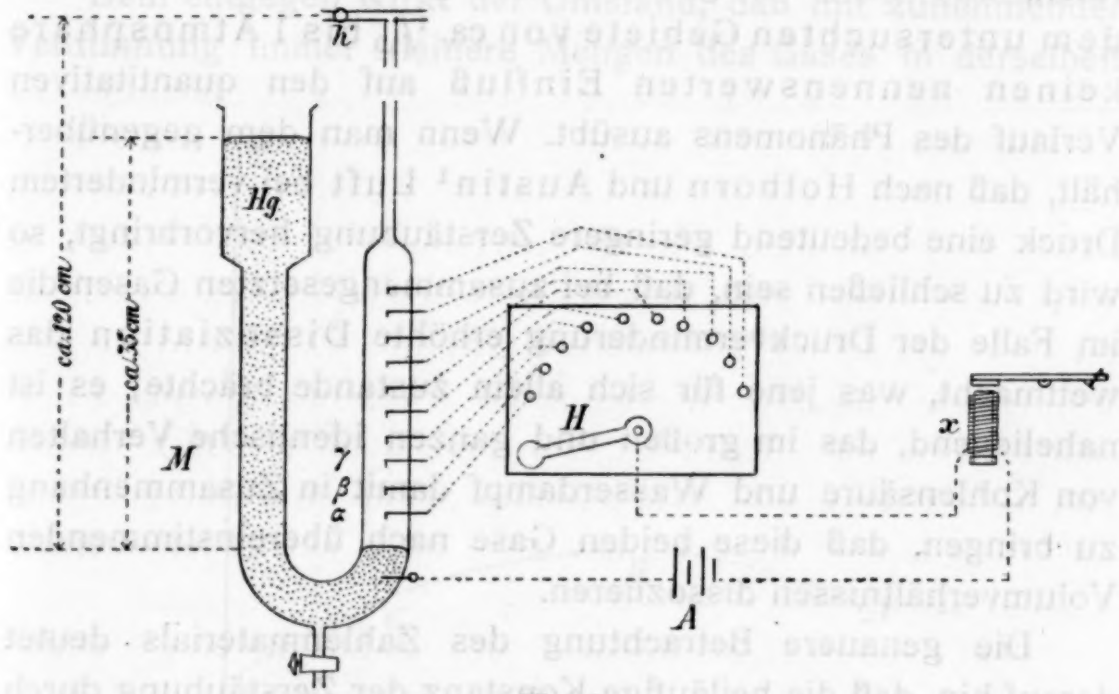


Fig. 2.

Daß zugleich ein anderer Beobachter das Iridiumrohr mittels des optischen Pyrometers anvisierte und durch Veränderung der Ballastwiderstände dessen Temperatur konstant hielt, braucht wohl kaum besonders bemerkt zu werden.

Die Resultate der Apparatur waren so lange vorzügliche, so lange das Iridiumrohr nicht allzu hoch erhitzt worden war. In der Regel stimmten dann die korrespondierenden Zeitintervalle bei mehreren aufeinanderfolgenden Versuchen auf etwa $^1/_{50}$ der Zeiteinheit des Chronographen, welche $1^1/_2$ Sekunden betrug, überein. Sowie aber das Rohr einmal oder gar öfter Temperaturen von 1500 bis 2000° C. ausgesetzt worden war, hörte die Konstanz auf und alle Bemühungen, aus den Abweichungen ein Gesetz abzuleiten, schlugen fehl.

So bleibt denn vorläufig nichts übrig, als den definitiven Abschluß der Versuche so lange zu verschieben, bis ein in der Hitze genügend beständiges Material aufgefunden sein wird.

Parallel mit diesen sehr mühsamen und zeitraubenden Versuchen, bei welchen mir die Herren J. Donau, E. Geinsperger, G. Grasser, R. Haid und F. Schmutz unverdrossen assistiert haben, wurde die Zerstäubung des Iridiums weiterstudiert und hierbei zunächst der Einfluß von Kohlensäure und Wasserdampf festgestellt, wenn diese Gase unter verschiedenem Druck angewandt werden. Es hat sich unter diesen Umständen gezeigt, daß, wie zu erwarten, Kohlensäure und Wasserdampf verschieden starke Zerstäubung hervorrufen, daß aber im großen und ganzen der Druck in dem untersuchten Gebiete von ca. $^1/_{10}$ bis 1 Atmosphäre keinen nennenswerten Einfluß auf den quantitativen Verlauf des Phänomens ausübt. Wenn man dem gegenüberhält, daß nach Holborn und Austin[1] Luft bei vermindertem Druck eine bedeutend geringere Zerstäubung hervorbringt, so wird zu schließen sein, daß bei zusammengesetzten Gasen die im Falle der Druckverminderung erhöhte Dissoziation das wettmacht, was jene für sich allein zustande brächte; es ist naheliegend, das im großen und ganzen identische Verhalten von Kohlensäure und Wasserdampf damit in Zusammenhang zu bringen, daß diese beiden Gase nach übereinstimmenden Volumverhältnissen dissoziieren.

Die genauere Betrachtung des Zahlenmaterials deutet darauf hin, daß die beiläufige Konstanz der Zerstäubung durch den entgegengesetzten Einfluß zweier Faktoren bedingt wird:

Eine mäßige Verminderung des Kohlensäuredruckes (z. B. auf $^1/_2$ oder $^1/_4$ Atmosphäre) bringt ziemlich konstant eine Vermehrung der Zerstäubung hervor, während sich bei weiterer Druckabnahme eine Verminderung einstellt (vgl. Tabelle I); ähnlich zeigt sich eine Vergrößerung der Zerstäubung (Tabelle II) bei Verminderung des Wasserdampfdruckes von 1 auf $^1/_{10}$ Atmosphäre. Nehmen wir an — worüber heute kaum mehr Zweifel bestehen dürften[2] —, daß die Zerstäubung durch die Bildung eines nur in der Hitze beständigen,

---

[1] Sitzungsber. der königl. preuß. Akad. der Wissensch., 1903, XII, physik.-math. Kl., 26/2.

[2] Vgl. z. B. Wöhler und Witzmann, Z. f. Elektrochemie, 1908, 97, wo auch die Literatur zusammengestellt ist.

sauerstoffreichen Iridiumoxyds vermittelt wird, so kämen hierbei Reaktionen in Betracht, wie **z. B.** die folgenden:

$$\left.\begin{array}{l} 4\,CO_2 + Ir \rightleftarrows 4\,CO + IrO_4 \\ \quad (4\text{ Vol.}) \qquad (5\text{ Vol.}) \end{array}\right\}$$

oder

$$\left.\begin{array}{l} 4\,H_2O + Ir \rightleftarrows 4\,H_2 + IrO_4 \end{array}\right\}$$

d. h. Reaktion, welche, als unter Volumsvermehrung verlaufend, durch Druckverminderung begünstigt werden müssen.

Dem entgegen wirkt der Umstand, daß mit zunehmender Verdünnung immer kleinere Mengen des Gases in derselben

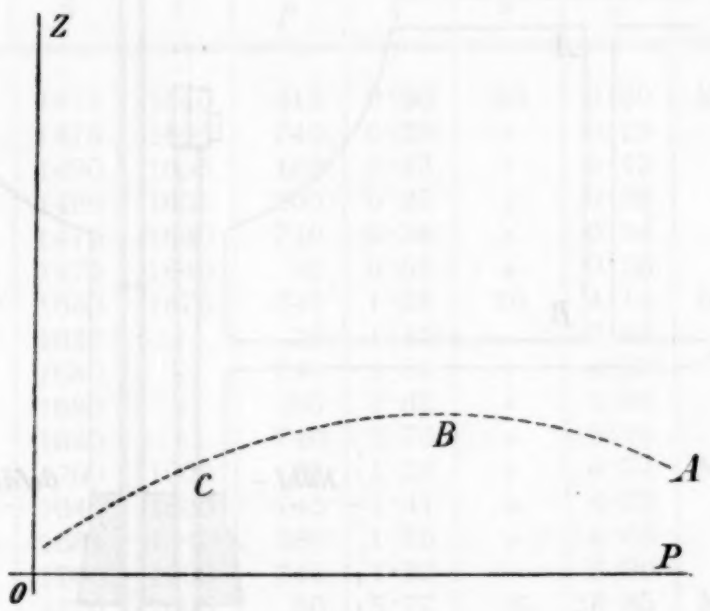


Fig. 3.

Zeit auf das Iridium einwirken, so daß bei sehr weitgehender Verdünnung die Zerstäubung sehr klein werden muß. So kann mit abnehmendem Druck OP (vgl. Fig. 3) die Zerstäubung OZ zunächst wachsen, dann durch ein Maximum gehen, um schließlich wieder gegen einen sehr kleinen Betrag abzufallen. Man kann sich vorstellen, daß dieses Maximum infolge des Ausgleiches, den die Diffusion herbeiführt, bei der Kohlensäure bei einem höheren Druck erreicht wird wie beim Wasser. Darnach hätten wir bei jener das Kurvenstück ABC kennen gelernt, bei diesem aber nur (einen Teil?) von AB.

Experimenteller Teil.

Die Iridiumbleche, deren Zerstäubung untersucht werden sollte, wurden wesentlich in der Weise erhitzt, wie dies schon seinerzeit[1] angegeben worden ist. Sie befanden sich in einem Ballon (Fig. 4) von etwa 1 *l* Größe, dessen Adjustierung aus der Skizze ersichtlich ist. Während des Erhitzens ging der

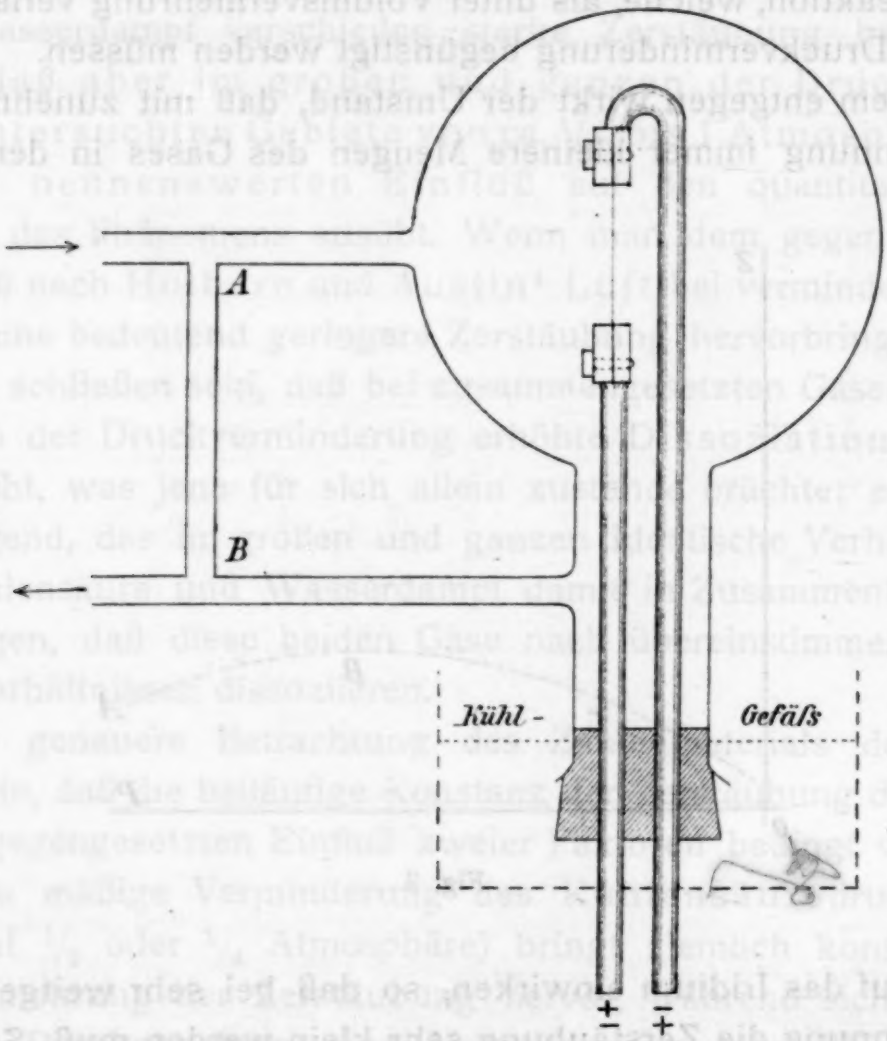


Fig. 4.

Gasstrom den Weg *AB*, da sich herausgestellt hatte, daß die Resultate weniger regelmäßig ausfielen, wenn man das Gas durch den Kolben streichen läßt. Die Wägung der Bleche geschah nach vorherigem Ausglühen in einer indifferenten Atmosphäre[2] auf einer Probierwage von Kuhlmann in Hamburg, welche 0·01 *mg* sicher angab.

[1] Monatshefte für Chemie, *26*, 1011.

[2] Beim Ausglühen im Bunsenbrenner findet Zerstäubung statt (R. Haid).

A. Zerstäubung des Iridiums in Kohlensäure von verschiedenem Druck (Versuche von R. Haid und E. Dittler).

Die Resultate sind in die folgende Tabelle I zusammengezogen. Hierbei bedeuten: i den Ausschlag des Pyrogalvanometers[1] in Milliampères, S die daraus berechnete »schwarze Temperatur« des Iridiumstreifens, t die Temperatur in Celsiusgraden, ermittelt nach der Formel $t = 1{\cdot}157\,S - 67{\cdot}2$,[2] p den Druck in Millimetern Quecksilber, ζ die beobachtete Zerstäubung in Milligrammen während der Versuchszeit von z Minuten, ζ' die auf eine halbe Stunde umgerechnete Zerstäubung.

Tabelle I.

Nr.[3]	i	S	t	p	ζ	z	ζ'	Anmerkung
1	524	1475	1640	415	0·30	30	0·30	Neuer Streifen,
2	»	1475	1640	740	0·29	»	0·29	7 *cm* lang
3	528	1490	1655	160	0·43	»	0·43	
4	»	1490	1655	200	0·35	»	0·35	
5	524	1475	1640	740	0·34	»	0·34	
6	524	1475	1640	30	0·53	»	0·53	
7	582	1680	1875	740	1·38	10	4·14	Neuer Streifen,
8	»	1680	»	30	1·16	»	3·48	7 *cm* lang
9	»	1680	»	740	1·51	»	4·53	
10	»	1680	»	190	1·62	»	4·86	
11	»	1680	»	740	1·73	»	5·19	
12	586	1700	1900	35	1·58	»	4·74	Neuer Streifen,
13	572	1640	1830	745	1·41	»	4·23	7 *cm* lang
14	575	1654	1845	380	1·55	»	4·65	
15	586	1700	1900	745	1·30	»	3·90	
16	630	1870	2095	30	5·77	6	28·85	Neuer Streifen,
17	»	1870	«	745	6·56	5	38·36	7 *cm* lang
18	620	1830	2050	730	2·51	10	7·53	Neuer Streifen,
19	»	1830	»	55	2·45	»	7·35	$3^1/_2$ *cm* lang
20	»	»	»	730	2·23	»	6·69	
21	»	»	»	55	2·12	»	6·36	
22	»	»	»	730	2·50	»	7·50	Neuer Streifen,
23	»	»	»	55	1·79	»	5·37	$3^1/_2$ *cm* lang
24	»	»	»	730	2·83	»	8·49	Neuer Streifen,
25	»	»	»	55	2·21	»	6·63	$3^1/_2$ *cm* lang
26	»	»	»	730	1·59	»	4·77	
27	»	»	»	55	1·74	»	5·22	

[1] Ich glaube, daß diese Abkürzung für »Galvanometer des Pyrometers« (nach Holborn und Kurlbaum) statthaft ist.

[2] Holborn und Henning, Sitzungsber. der königl. preuß. Akad. der Wissensch., math.-physik. Kl., 9/3 1905.

[3] Versuche Nr. 1 bis 17 von R. Haid, Nr. 18 bis 27 von E. Dittler.

B. Zerstäubung des Iridiums in Wasserdampf von verschiedenem Druck (Versuche von J. Donau).

Die Resultate sind aus folgender Übersicht (Tabelle II) zu entnehmen, welche sich auf Streifen von 7 *mm* Breite und 3 bis 7 *cm* Länge beziehen.

Tabelle II.

Nr.	*i*	*S*	*t*	*p*	ζ	*z*	ζ'	Anmerkung
1	557	1580	1760	730	2·76	20	4·14	Neuer Streifen
2	»	»	»	70	3·00	»	4·50	
3	»	»	»	730	4·00	30	4·00	
4	»	»	»	70	3·82	»	3·82	
5	»	»	»	730	4·20	»	4·20	Neuer Streifen
6	»	»	»	70	4·00	»	4·00	
7	»	»	»	730	3·52	»	3·52	
8	»	»	»	70	4·10	»	4·10	Neuer Streifen
9	612	1800	2020	730	18·43	15	36·86	
10	»	»	»	70	21·34	»	42·68	
11	»	»	»	730	17·00	»	34·00	
12	»	»	»	70	20·12	»	40·24	
13	600	1750	1960	730	4·60	10	13·80	Neuer Streifen
14	»	»	»	70	4·70	»	14·10	
15	»	»	»	730	5·20	»	15·60	Neuer Streifen
16	»	»	»	70	5·61	»	16·83	
17	»	»	»	730	5·43	»	16·29	
18	»	»	»	70	5·21	»	15·63	
19	»	»	»	730	4·82	»	14·46	
20	»	»	»	70	5·00	»	15·00	
21	735	1300	1435	730	0·27	60	0·13	Neuer Streifen,
22	»	»	»	70	0·25	»	0·12	Pyrometer ohne
23	»	»	»	730	0·23	»	0·11	Prismensatz
24	»	»	»	70	0·28	»	0·14	
25	»	»	»	730	0·20	»	0·10	
26	»	»	»	70	0·26	»	0·13	

C. Vergleichende Versuche über die Zerstäubung in Kohlendioxyd und Wasserdampf (R. Haid).

Die Versuche wurden unter möglichst gleichen Bedingungen, d. h. abwechselnd mit dem einen und dem anderen Gase vorgenommen. Die Streifen waren teils $3^1/_2$, teils 7 *cm* lang und wie immer 7 *mm* breit. Die Tabelle III enthält die (bei Atmosphärendruck) gewonnenen Resultate.

Tabelle III.

Nr.	Gas	i	S	t	ζ	z	ζ'	Anmerkung
1	CO_2	590	1720	1920	9·15	30	9·15	Neuer Streifen
2	H_2O	585	1695	1890	5·34	»	5·34	
3	CO_2	592	1730	1930	8·85	15	35·40	Neuer Streifen
4	H_2O	592	1730	1930	4·85	»	19·40	
5	CO_2	632	1875	2100	8·65	5	103·80	Neuer Streifen
6	H_2O	634	1890	2120	6·50	»	78·00	
7	CO_2	640	1910	2140	11·54	»	138·48	Neuer Streifen
8	H_2O	640	1910	2140	9·09	»	109·08	
9	CO_2	641	1915	2145	9·68	»	116·16	Neuer Streifen
10	H_2O	641	1915	2145	8·12	»	97·44	

Während also in der Nähe von 1900° C. Kohlensäure beinahe doppelt so stark zerstäubend wirkt wie Wasser, ist der Unterschied in der Nähe von 2100° C. nicht mehr sehr erheblich; es braucht wohl kaum betont zu werden, daß dieser Befund qualitativ in Übereinstimmung mit den Dissoziationsverhältnissen steht.[1]

[1] Vgl. z. B. Nernst, Theoret. Chemie, 5. Aufl., p. 680.

Nr.	Gas	t_1	S_1	t_2	S_2	γ	Σ	Anordnung
1	CO^3	280	4130	4830	0-12	0-30	0-12	Kanal glatten
2	H^2O	282	4092	4860	0-34	0-?	0-34	
3	CO^2	285	4120	4930	0-82	0-?	0-82	Kanal glatten
4	H^2O	285	4120	4930	0-82	0-?	0-82	
5	CO^3	285	4120	4930	0-82	0-?	0-82	Kanal glatten
6	H^2O	284	4080	4850	0-80	0-?	0-80	
7	CO^2	940	1910	3140	11-24	0-?	138-40	Kanal glatten
8	H^2O	940	1910	3140	0-00	0-?	100-00	
9	CO^3	941	1912	3142	0-02	0-?	110-10	Kanal glatten
10	H^2O	941	1912	3142	0-13	0-?	84-44	

Tafel III

Studien über Chinhydrone

von

Wilhelm Siegmund.

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1908.)

Herr Prof. Dr. W. Suida veranlaßte mich, die Untersuchungen Gustav Urban's[1] »Über gemischte Chinhydrone auf weitere Chinone und Hydrochinone auszudehnen.

Und zwar sollten die Wechselwirkungen zwischen Benzochinon und *o*-Hydronaphthochinonen (nur Einkernchinone 1, 2 und 2, 3), beziehungsweise dem Hydrochinon und dem *o*-(1, 2) Naphthochinon[2] studiert, und gleichzeitig danach getrachtet werden, Chinhydrone zu erhalten. Im Laufe der Arbeit wurde ich auch darauf geführt, das Verhalten von Benzochinon gegen Brenzkatechin zu untersuchen.

Obwohl diese Untersuchung erst zuletzt durchgeführt wurde, will ich der besseren Ordnung halber mit derselben beginnen.

A. Experimentelles.

I. Einwirkung von Benzochinon auf Brenzkatechin.

Läßt man eine ätherische Lösung von Benzochinon auf gleichfalls in Äther gelöstes Brenzkatechin einwirken, so tritt sofort eine intensive Rotfärbung ein und beim Stehenlassen scheiden sich rote Krystallnadeln ab. Das gebildete Produkt konnte nun entweder das Chinon des Brenzkatechins oder ein

---

[1] Monatshefte für Chemie, Mai 1907, p. 299.

[2] Das 2, 3-Naphthochinon ist bis jetzt unbekannt.

o-Chinhydron, bestehend aus *o*-Chinon und Brenzkatechin, oder aber ein Chinhydron, zusammengesetzt aus Benzochinon und Brenzkatechin, sein. In den beiden ersten Fällen hätte sich nebenbei Hydrochinon, beziehungsweise gewöhnliches Chinhydron bilden müssen, was nicht beobachtet werden konnte. Für die Herstellung des Analysenproduktes wurde folgendermaßen verfahren:

1 *g* Brenzkatechin und 0·98 *g* Benzochinon wurden gemischt,[1] in 60 cm^3 Benzol unter schwachem Erwärmen gelöst und hierauf 40 cm^3 Petroläther zugesetzt. Es scheiden sich sehr bald tiefrote, zu einzelnen Büscheln vereinigte Krystallnadeln ab. Die abfiltrierten Krystalle wurden mit Petroläther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Sie sind leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, schwer in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther. Sie lassen sich aus warmem Benzol umkrystallisieren und schmelzen bei zirka 90° C., jedoch tritt vorher Zersetzung durch teilweise Sublimation ein. Eine derartige Zersetzung scheint auch beim längeren Aufbewahren einzutreten. In Ammoniak lösen sich die Krystalle mit olivgrüner Farbe.

Um den Körper auf seine Beständigkeit in Benzol zu prüfen, wurde ungefähr 1 *g* der feingepulverten Substanz längere Zeit mit 60 cm^3 Benzol am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde filtriert. Aus dem Filtrat konnten durch Einengen wieder rote Krystalle des Körpers abgeschieden werden. Dieser ist also nicht oder doch nur sehr wenig durch Kochen mit Benzol zersetzlich. Hingegen tritt eine vollständige Zersetzung durch Destillation mit Wasserdampf ein, genau so wie beim gewöhnlichen Chinhydron[2] oder dem von Urban erhaltenen gemischten Chinhydron.[3] Das bei dieser Destillation Übergegangene wurde ausgeäthert und erhielt ich durch Verdunsten des Äthers krystallisiertes Benzochinon, das nach Umkrystallisation aus Äther den richtigen Schmelzpunkt von

---

[1] Schon im trockenen Zustand kann deutliche Reaktion, Rotfärbung des Brenzkatechins durch das Chinon beobachtet werden. Ähnliches findet auch beim Vermischen von Benzochinon mit Hydrochinon oder mit Resorcin statt.

[2] Annalen, *209*, 103.

[3] Monatshefte für Chemie, Mai 1907, p. 304.

116° C. zeigte. Die zurückgebliebene, braunrotgefärbte Flüssigkeit wurde gleichfalls ausgeäthert. Die nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibenden weißen Krystalle, mit Wasser aufgenommen, geben mit Bleiacetat einen Niederschlag, was Brenzkatechin anzeigt. Da sich jedoch diese Zerlegung nicht quantitativ genau durchführen läßt, wurde, um das Verhältnis, in dem die beiden Komponenten sich befinden, zu bestimmen, die Menge des Brenzkatechins durch Fällen mit Bleiacetat,[1] als Bleibrenzkatechin gewichtsanalytisch ermittelt. Hierbei wurden folgende Werte erhalten:

I. 0·10625 *g* Substanz gaben 0·2021 *g* Bleibrenzkatechin.
II. 0·1406 *g* Substanz gaben 0·2665 *g* Bleibrenzkatechin.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{16}O_6$
	I	II	
Brenzkatechin . .	66·44	66·21	67·07

Um ganz sicher zu gehen, daß nicht etwa ein aus *o*-Chinon und Brenzkatechin gebildetes Chinhydron vorliegt, wurde mit wenig schwefeliger Säure reduziert und hierauf mit Bleiacetat gefällt. Da aber die schwefelige Säure stets Schwefelsäure enthält, so wird diese als Bleisulfat mitgefällt. Um daher den Gehalt an Brenzkatechin ermitteln zu können, muß man das Bleibrenzkatechin in Essigsäure lösen.

0·10255 *g* Substanz gaben nach Versetzen mit schwefeliger Säure und Fällen mit Bleiacetat . . . . . 0·3137 *g* Niederschlag
Nach Lösen des Bleibrenzkatechins mit Essigsäure verblieben . . . . . 0·1166 *g* Rückstand,
Daher Bleibrenzkatechin . . . . . 0·1971 *g*.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_6$
Brenzkatechin . .	67·13	67·07.

Es liegt somit der interessante Fall vor, daß in dem gebildeten Chinhydron »Chinonbrenzkatechin« auf 1 Molekül

[1] Degener, T. pr. [2], *20*, 320.

Chinon 2 Moleküle Brenzkatechin zu rechnen sind. Es ergibt sich daher folgende Gleichung:

$$C_6H_4O_2 + 2C_6H_6O_2 = C_{18}H_{16}O_6.$$

In dem gewöhnlichen Chinhydron und dem Chinonresorcin stehen, wie unter anderem Nietzki[1] durch ein Titrierverfahren nachgewiesen hat, die beiden Komponenten im Verhältnis 1 : 1. Ich wandte nun auch dieses Verfahren auf das Chinonbrenzkatechin an. Die beiden in Betracht kommenden Formeln sind:

$$C_{12}H_{10}O_4 \text{ und } C_{18}H_{16}O_6,$$

$$C_{12}H_{10}O_4 + H_2SO_3 + H_2O = 2C_6H_6O_2 + H_2SO_4;$$

für die zweite Formel:

$$C_{18}H_{16}O_6 + H_2SO_3 + H_2O = 3C_6H_6O_2 + H_2SO_4.$$

Beide Formeln, auf die gleiche Kohlenstoffatomanzahl gebracht, geben:

$$C_{18}H_{15}O_6 \ (1:1),$$
$$C_{18}H_{16}O_6 \ (2:1).$$

Die erste Formel hat drei, die zweite dagegen zwei Wasserstoffatome nötig, um in $C_{18}H_{18}O_6 = 3(C_6H_6O_2)$ überzugehen, und die bei der Reduktion verbrauchte Säure steht daher im Verhältnis von 3 : 2.

	Angewendet			Z. Titrieren verbr.	Zu $C_{18}H_{16}O_6$ addiert
		SO_2Ag	Entspr. $^1/_{10}$J-Lösg.	$^1/_{10}$J-Lösg.	
Versuch	Substanz	*cm³*	*cm³*	*cm³*	H-Atome
1....	0·2379 *g*	200	19·78	6·46	1·86
2....	0·1729	150	14·7	4·82	1·89
3....	0·1218	150	14·84	8·97	1·60
4....	0·1755	200	19·78	10·8	1·69

Es sind hier alle Versuche mitgeteilt, die angestellt wurden. Die angewandte Jodlösung enthielt 0·0128416 *g* Jod. Die Formel für die Berechnung der Wasserstoffatome ist folgende:

---

[1] Annalen, *215*, 132.

$$\text{Atome H} = \frac{\frac{g\ \text{Jod}}{126{\cdot}97} \times 328}{g\ \text{Substanz}} = \frac{g\ \text{Jod}}{g\ \text{Substanz}} . 2{\cdot}583$$

Der Elementaranalyse unterworfen, ergab der Körper:

I. 0·1559 *g* Substanz gaben 0·3762 *g* Kohlensäure und 0·0698 *g* Wasser.
II. 0·1199 *g* Substanz gaben 0·2874 *g* Kohlensäure und 0·0489 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$C_{12}H_{10}O_4$	$C_{18}H_{16}O_6$
C	65·81	65·37	66·02	65·85
H	4·97	4·53	4·63	4·87

Somit erscheint die oben aufgestellte Formel als bewiesen.

Für die Herstellung dieses Chinhydrons müßte nun das Verhältnis von 2 Molekülen Brenzkatechin zu 1 Molekül Chinon das günstigste sein, was ich auch bestätigt fand. Es wurden aus 2 *g* Brenzkatechin und 0·98 *g* Chinon, unter sonstiger Einhaltung der eingangs angegebenen Vorschrift, 2·22 *g* sogleich und durch Einengen der abfiltrierten Flüssigkeit weitere 0·52 *g*, somit im ganzen 2·74 *g* des Chinhydron erhalten, was einer Ausbeute von 92% entspricht. Bei Überschreitung dieses Verhältnisses nach der einen oder anderen Seite wurde gleichfalls Chinonbrenzkatechin gebildet, nebenbei konnte aber deutlich die Krystallisation von Chinon, beziehungsweise von Brenzkatechin beobachtet werden.

Es wurde auch das spezifische Gewicht des Chinonbrenzkatechin nach der Schwebemethode, unter Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther, mittels eines Aräometers bestimmt und zu 1·359 bei 20° C. gefunden.

Nach derselben Methode erhielt ich für

gewöhnliches Chinhydron spez. Gew. = 1·401
für Chinonresorcin spez. Gew. ..... = 1·405
} bei 20° C.

Es wurde auch versucht, das Chinonbrenzkatechin durch Vereinigung von 1 Molekül Hydrochinon, 1 Molekül Brenzkatechin und 1 Molekül *o*-Chinon zu erhalten. Zuerst wurde

das *o*-Chinon nach der Vorschrift von Willstätter und Pfannenstiel[1] durch Oxydation von Brenzkatechin mit Silberoxyd in ätherischer Lösung hergestellt. Es wurde jedoch nicht in Krystallform abgeschieden, sondern in Lösung mit der entsprechenden Menge Brenzkatechin und Hydrochinon versetzt. Für die Herstellung des *o*-Chinon wurden 2·5 *g* Brenzkatechin verwendet, zirka 2 *g* Brenzkatechin und zirka 2 *g* Hydrochinon dazugefügt und zur vollständigen Lösung schwach erwärmt. Wurde etwas von dieser Lösung auf einem Uhrglas verdunsten gelassen, so konnte deutlich die Abscheidung von roten nadelförmigen Krystallen beobachtet werden, welche dem des Chinonbrenzkatechins vollständig glichen. Ein analysierbares Produkt konnte jedoch, wegen des, trotz wiederholten Filtrierens nicht zu entfernenden Silberschlammes, nicht erhalten werden. Da auch die Mengenverhältnisse der Komponenten nicht genau eingehalten wurden, schieden sich beim Verdunstenlassen der Lösung, in einer mit Filtrierpapier bedeckten Krystallisierschale, neben den roten Krystallen auch grüne von gewöhnlichem Chinhydron und rote kugelige Aggregate aus.

II. Einwirkung von Benzochinon auf β-(1, 2)-Hydronaphthochinon oder von Hydrochinon auf β-Naphthochinon.

Das β-Naphthochinon wurde aus Orange II der Farbwerke vormals Meister, Lucius & Brünning in Höchst a. M. dargestellt. Der Farbstoff wurde anfänglich nach der Vorschrift von Russig[2] mit Zinnchlorür und Salzsäure zu Amido-β-Naphthol reduziert, jedoch erhielt ich später durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure[3] ein Amidonaphthol, welches sich besser zur Weiterverarbeitung eignete. Das Amido-β-Naphthol wurde durch Natriumbichromat zu β-Naphthochinon oxydiert und dieses durch Umkrystallisieren aus warmem Benzol gereinigt.

Das β-Hydronaphthochinon wurde durch Eintragen von β-Naphthochinon in kleine Mengen starker schwefeliger Säure,

---

[1] Berl. Ber., *37*, 4744.

[2] Journal f. prakt. Chemie, *62*, 56.

[3] Zinke, Annalen, *278*, 188.

und Umkrystallisieren aus schwefeligsäurehältigem Wasser in silberglänzenden Blättchen vom richtigem Schmelzpunkt von 60° C. erhalten. Die Ausbeute ist sehr schlecht, da das Produkt einerseits sehr veränderlich ist, andrerseits sich leicht Dinaphthylderivate bilden.

1. Ein Molekül β-Naphtochinon + ein Molekül Hydrochinon.

Die beiden Substanzen wurden zunächst in äquimolekularen Mengen in Lösungen von Wasser, Alkohol, Äther etc. wiederholt aufeinander einwirken gelassen, jedoch konnte auch bei längerem Stehen und schließlichem Verdunsten des Lösungsmittels, ein krystallisierter chinhydronartiger Körper nicht erhalten werden. Auch tritt beim Vereinigen der beiden Lösungen keine Farbenveränderung ein.

Es wurden z. B. 1 *g* β-Naphthochinon in wenig Benzol und 0·7 *g* Hydrochinon in wenig Äther unter schwachem Erwärmen gelöst, zusammengegossen und mit Petroläther versetzt. Nach einiger Zeit scheiden sich weiße, und auf weiteren Zusatz von Petroläther rote Krystalle ab. Erstere wurden als Hydrochinon, letztere als β-Naphthochinon erkannt. Durch völliges Verdunstenlassen der von den Krystallen abfiltrierten Lösung erhielt ich ein weiteres Gemenge von Krystallen der beiden Körper. Durch Lösen des β-Naphthochinons in Benzol konnte dieses vom Hydrochinon getrennt und auf diese Weise die Ausgangsmaterialien fast quantitativ wiedergewonnen werden. Es findet also gar keine Reaktion statt.

2. Ein Molekül β-Hydronaphthochinon + ein Molekül Benzochinon.

Es wurden zuerst wieder die beiden Körper in verschiedenen Lösungen aufeinander einwirken gelassen, wobei ich fand, daß sich Benzol am besten für diese Reaktion eignete, da es gestattet, das sich bildende Hydrochinon infolge seiner Schwerlöslichkeit in diesem Lösungsmittel abzuscheiden. So wurden 1 *g* β-Hydronaphthochinon und 0·68 *g* Benzochinon je

in möglichst wenig Benzol unter schwachem Erwärmen zur Lösung gebracht. Beim nun folgenden Mischen der farblosen Lösung des β-Hydronaphthochinons mit der gelben des Benzochinons wurde sogleich eine deutliche Rotfärbung, sowie die Abscheidung von weißen Krystallen wahrgenommen. Letztere wurden sofort auf einem Filter gesammelt, mit Benzol gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Sie wogen 0·65 *g* und wurden am Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften als Hydrochinon erkannt. Das Filtrat, sowie das zum Waschen benutzte Benzol wurden in einer tarierten Krystallisierschale verdunsten gelassen. Der rote Rückstand, der nahezu 1 *g* wog, wurde aus Benzol umkrystallisiert und gab, der Elementaranalyse unterworfen, die für Naphthochinon berechneten Zahlen.

0·1325 *g* Substanz gaben 0·3670 *g* Kohlensäure und 0·0459 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6O_2$
C	75·54	75·95
H	3·84	3·79

Die Reaktion verläuft daher nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_8O_2 + C_6H_4O_2 = C_{10}H_6O_2 + C_6H_6O_2.$$

3. Ein Molekül β-Hydronaphthochinon + zwei Moleküle Benzochinon.

Es wurden je 0·5 *g* β-Hydronaphthochinon und 0·68 *g* Benzochinon warm in Benzol gelöst (zusammen in zirka 90 cm^3) und die Lösungen vermischt. Es trat sofort eine Farbenveränderung ein und beim Erkalten schieden sich grüne, metallisch glänzende Krystalle ab, die als gewöhnliches Chinhydron erkannt wurden. Aus Alkohol umkrystallisiert, im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet, zeigten sie einen Schmelzpunkt von 171° C. Der Elementaranalyse unterworfen ergab sich:

0·1992 *g* Substanz gaben 0·4792 *g* Kohlensäure und 0·0860 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_4$
C	65·61	66·02
H	4·79	4·63

Die Ausbeute betrug 0·6 *g*, also 88% von der theoretischen. Die Reaktion verläuft nun nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_8O_2 + 2C_6H_4O_2 = C_{10}H_6O_2 + \underbrace{C_6H_6O + C_6H_4O}_{\text{gewöhnliches Chinhydron}}.$$

Daraus folgt, daß sich in der Lösung β-Naphthochinon befinden muß. Tatsächlich schied sich auch beim weiteren Einengen ein roter Körper — β-Naphthochinon — ab.

4. Ein Molekül Benzochinon + zwei Moleküle β-Hydronaphthochinon.

Es wurden je 1 *g* β-Hydronaphthochinon und 0·34 *g* Benzochinon wieder in möglichst wenig Benzol (zusammen ungefähr 90 cm^3) unter schwachem Erwärmen gelöst. Beim Vermischen der Lösungen trat sofort eine tief dunkelrote Färbung auf, und beim allmählichen Erkalten schied sich ein blauschwarzer Körper und weiße Hydrochinonkrystalle ab. Der blaue Körper wurde durch Waschen mit kaltem Wasser, in dem seine Löslichkeit gering war, gereinigt. Bei Versuchen, ihn umzukrystallisieren, schied er sich stets als amorphes blauschwarzes Pulver ab. Er löste sich in Äther bei schwachem Erwärmen leicht mit roter Farbe, in Alkohol braun, in warmem Benzol tiefdunkelrot, und in Eisessig braunrot. In kaltem Benzol ist er schwer löslich, in Schwefelkohlenstoff und Petroläther unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei zirka 120° C. Das im Vakuum getrocknete Produkt wurde der Elementaranalyse unterworfen:

I. 0·1819 *g* Substanz gaben 0·5039 *g* Kohlensäure und 0·0661 *g* Wasser.
II. 0·1553 *g* Substanz gaben 0·4311 *g* Kohlensäure und 0·0480 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{12}O_4$
	I	II	
C	75·55	75·70	75·95
H	4·03	3·43	3·79

Nach der Gleichung (siehe Urban [1])

$$C_6H_4O_2 + 2\,C_{10}H_8O_2 = C_{10}H_6O_2 + C_{10}H_8O_2 + C_6H_6O_2$$

sollte man erwarten, daß der gebildete Körper ein aus einem Molekül Naphthochinon und einem Molekül Hydronaphthochinon bestehendes, Naphthochinhydron sei. Obwohl dieses auch 75·44% C und 4·45% H enthält, so sprechen doch die relativ große Beständigkeit, sowie die übrigen von dem Naphthochinhydron abweichenden Eigenschaften, insbesondere die Unmöglichkeit, es in schön krystallisierter Form zu erhalten, nicht für ein solches. Hingegen geht aus dem ganzen Verhalten hervor, daß wir es hier mit dem von Stenhouse und Grovés [2] beschriebenen Dinaphthyldichinhydron $C_{20}H_{10}O_2(OH)_2$ zu tun haben. In der Tat geht auch das erhaltene Produkt durch Reduktion mit schwefeliger Säure in weißes Dinaphthyldihydrochinon $C_{20}H_{10}(OH_4)$ und durch Oxydation mit Salpetersäure in orangefarbenes Dinaphthylchinon $C_{20}H_{10}O_4$ über. Die Bildung dieses Dinaphthylproduktes auf diesem Wege ist aus obiger Gleichung nicht ohne weiteres zu ersehen. Anfangs war ich der Meinung, daß ungenügende Reinheit des angewandten β-Hydronaphthochinons, welches leicht Dinaphthyldihydrochinon beigemengt enthält, daran schuld sei. Auch konnte die Neigung des β-Naphthochinons, in das gleich zusammengesetzte Dinaphthyldichinhydron überzugehen (was schon bei längerem Stehen im trockenen Zustand beobachtet werden kann), als Erklärung angenommen werden. Jedoch wurde ich schließlich aus theoretischen Gründen anzunehmen bewogen, daß in zweiter Linie folgende Reaktion vor sich geht:

$$\begin{matrix} C_{10}H_6(OH)_2 \\ C_{10}H_6O_2 \end{matrix} + C_{10}H_6O_2 = C_{20}H_{10}O_2(OH)_2 + C_{10}H_8O_2.$$

[1] Monatshefte für Chemie, Mai 1907, p. 317.

[2] Annalen, *194*, 205.

Nach der eingangs aufgestellten Gleichung stehen aber Hydronaphthochinon und Naphthochinon im Verhältnis 1 : 1. Es müssen daher auf je 1 Molekül Dinaphthyldichinhydron 2 Moleküle Hydronaphthochinon kommen. Dies fand ich auch tatsächlich bestätigt. Um nicht durch das Hydrochinon gestört zu werden, ließ ich äquimolekulare Mengen von Naphthochinon und Hydronaphthochinon in wenig warmem Benzol direkt aufeinander einwirken.

III. Einwirkung von Benzochinon auf 2,3-Hydronaphthochinon.

Das bei den folgenden Versuchen angewandte 2,3-Hydronaphthochinon war von Carl Oehler in Offenbach seinerzeit bezogen worden. Es war sehr unrein und mußte wiederholt aus schwefeligsäurehältigem Wasser umkrystallisiert werden, bis es den richtigen Schmelzpunkt von 159° C. zeigte.

Schon beim trockenen Zusammenbringen von 2,3-Hydronaphthochinon und Benzochinon bemerkte ich eine Rotfärbung ersteren Produktes. In Äther gelöst gaben sie eine dunkelrote Lösung und beim Stehenlassen oder Verdunsten schieden sich schwarzrote Nadeln ab.

Um ein schön krystallisiertes Produkt zu erhalten, verfuhr ich folgendermaßen: 0·5 *g* 2,3-Hydronaphthochinon und 0·35 *g* Benzochinon wurden in 60 cm^3 Benzol unter schwachem Erwärmen gelöst. Auf Zusatz von 30 cm^3 Petroläther schieden sich nach einiger Zeit schwarzrote nadelförmige einheitliche Krystallbüschel ab.

Die gebildeten Krystalle waren in Alkohol, Äther leicht, in Benzol schwer löslich und in Petroläther nahezu unlöslich. Durch Ammoniak wurden sie grün gefärbt. Bei wiederholtem längeren Kochen mit Petroläther konnte eine merkliche Zersetzung nicht beobachtet werden.

Der Elementaranalyse unterworfen, gaben die mit Petroläther gewaschenen und im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Krystalle:

I. 0·1520 *g* Substanz gaben 0·4014 *g* Kohlensäure und 0·0615 *g* Wasser.
II. 0·1712 *g* Substanz gaben 0·4485 *g* Kohlensäure und 0·0704 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C	72·02	71·44	71·61
H	4·49	4·56	4·52

Somit ist der Körper ein aus 1 Molekül 2,3-Hydronaphthochinon und 1 Molekül Benzochinon bestehendes gemischtes Chinhydron. Bei Anwendung eines Überschusses der einen oder anderen Komponente wurde stets wieder die Bildung des gemischten Chinhydrons beobachtet. Nebenher konnte dann aber 2,3-Hydronaphthochinon, beziehungsweise Chinon, erhalten werden. Bei längerem Stehenlassen der Lösung trat die Bildung schwarzer Warzen, wahrscheinlich eines Dinaphthylproduktes, ein.

Nachdem das 2,3-Hydronaphthochinon von Oehler verbraucht war, verwendete ich ein solches von den Höchster Farbwerken. Trotzdem das Produkt schon ziemlich rein war, krystallisierte ich es vor der Verwendung noch zweimal um.

Das gemischte Chinhydron stellte ich aus konzentrierter Lösung her, und zwar wie folgt: 1 *g* 2,3-Hydronaphthochinon und 0·68 *g* Benzochinon wurden in 80 cm^3 Benzol unter schwachem Erwärmen gelöst und 60 cm^3 Petroläther zugefügt. Es fielen sofort hellrote Krystallblättchen und nebenbei auch weiße Krystalle des Hydronaphthochinons aus und erst später konnte die Bildung der charakteristischen, schwarzroten Krystallbüschel des gemischten Chinhydrons beobachtet werden. Die alleinige Herstellung von letzteren gelang mir nur mehr bei Einhaltung der zuerst angegebenen Vorschrift, also aus verdünnterer Lösung.

Die hellroten Blättchen rochen stark nach Chinon und bei längerem Aufbewahren in einem offenen Fläschchen wurden sie allmählich weiß. Der Rückstand schien 2,3-Hydronaphthochinon zu sein. Eine derartige Beobachtung konnte ich auch beim gemischten Chinhydron machen, nur daß die Weiß-

färbung erst viel später eintrat. Der Elementaranalyse unterworfen, gaben die hellroten Blättchen 69·71% und 68·65% C.[1]

Berechnet man den Kohlenstoffgehalt nachfolgender Verbindungen,

1 Mol.	2,3-Hydronaphthochinon	+ 3 Mol.	Benzochinon	=	69·42% C,
1 »	»	+ 4 »	»	=	68·91% C,
1 »	»	+ 5 »	»	=	68·57% C,
1 »	»	+ 6 »	»	=	68·31% C,

so ersieht man, daß das erste Resultat auf Verbindung 1 : 3, und das zweite Resultat auf die übrigen Verbindungen stimmt.

Schwefel konnte in dem Körper nicht nachgewiesen werden.

Herr Prof. Dr. F. Becke hatte die Güte, einige in dieser Arbeit erwähnte Körper in seinem Institut durch Herrn stud. phil. Dietinger krystallographisch und mikroskopisch-optisch untersuchen zu lassen, wofür ich ihm meinen besten Dank ausspreche. Er teilte mir folgenden Befund mit:

2,3-Dioxynaphthalin.

Krystallsystem monoklin. Blättchen nach (001), von rhombischem Umriß mit etwas konkav gekrümmten Begrenzungslinien. Der von der Symmetrieebene halbierte, nach vorn gewendete spitze Kantenwinkel liegt zwischen 60 und 70°. Keine Spaltbarkeit. Farblos. Ebene der optischen Achsen parallel (010). Eine optische Achse bildet mit der Flächennormalen einen scheinbaren Winkel von $26^1/_2°$; nach der anderen Richtung liegt die erste positive Mittellinie γ. Der Winkel der optischen Achsen ist nach der schwachen Hyperbelkrümmung nahe 90°. Zwillinge nach (001) sind konoskopisch erkennbar.

Chinhydron.

Krystallsystem rhombisch. Nadeln oder schmale Blättchen. Die vorwaltende Fläche wird als (100), die Längsrichtung als *e*-Achse genommen. Dann liegt die Ebene der optischen Achsen

[1] Offenbar infolge der leichten Veränderlichkeit dieses Produktes konnten keine verläßlichen Zahlen erhalten werden.

parallel (001), die erste Mittellinie γ senkrecht auf (100); Pleochroismus und Absorption sehr stark: β lichtgelb, α und γ dunkelrot bis schwarz in dicken Schichten.

Der krystallinische Körper geht bald in eine einfach brechende Substanz über.

Chinonbrenzkatechin.

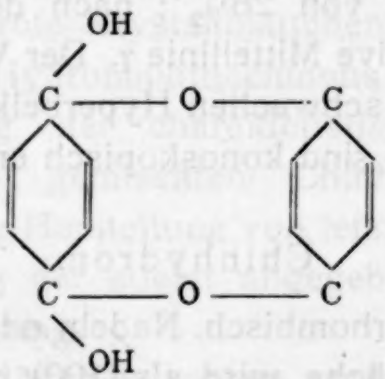
Unregelmäßige Splitter und stengelige Aggregate, selten ist ein rechteckiger Umriß zu beobachten, dann meist (nicht immer) gerade Auslöschung. In diesen Fällen liegt γ' in der Längsrichtung. Pleochroismus deutlich. Schwingungen parallel der Längsrichtung gelb bis orange, senkrecht dazu rot bis schwarz. In konvergentem Lichte kein Interferenzbild wahrnehmbar.

Chinonresorcin.

Krystallsystem rhombisch; lang säulenförmige bisweilen nadelförmige Krystalle mit den Formen (100) vorwaltend (010) und (011). $011.0\bar{1}\bar{1} = 550\,cm$. Pleochroismus und Absorption sehr stark. Schwingungen parallel der Vertikalachsen erscheinen hellrot, Schwingungen senkrecht dazu sind tief dunkelrot bis schwarz. Infolge der starken Absorption war die Orientierung der rascheren und langsameren Wellen unmöglich.

B. Theoretisches und Schlußfolgerungen.

Die erste für die Chinhydrone aufgestellte Strukturformel, welche dem Verhalten dieser Körper Rechnung tragen sollte, war die Hemiacetalformel von Jackson und Oenslager:[1]

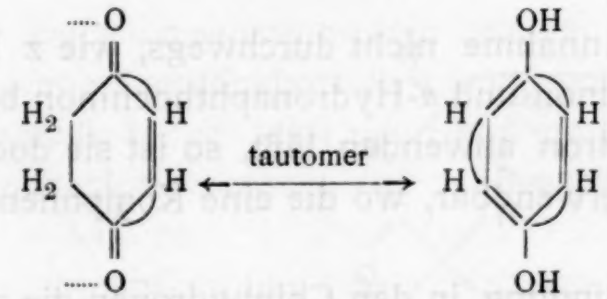


Aber diese Formel vermochte nicht alle Eigenschaften dieser Körper, insbesondere ihre starke Färbung genügend zu erklären.

[1] Berl. Ber., *28*, 1614 (1895), II.

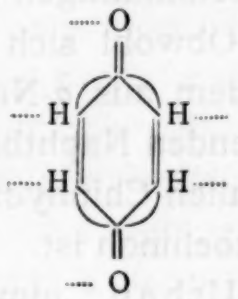
Unter Zugrundlegung der Thiele'schen Theorie von den Partialvalenzen lassen sich nicht nur alle für die Hemiacetalformel angeführten Tatsachen, sondern auch besonders die intensive Farbe in befriedigender Weise erklären. Diese Theorie hat den Vorzug nicht speziell auf die Chinonaddition zugeschnitten zu sein, sodern ganz allgemeine Gültigkeit für die ungesättigten und aromatischen Verbindungen zu besitzen. Die hervorstechendste Eigenschaft dieser Körper ist ihre Additionsfähigkeit, als deren Ursache Thiele die bei Doppelbindungen auftretenden Partialvalenzen bezeichnet. Partialvalenzen benachbarter Doppelbindungen können sich aufheben und so inaktiv werden. Nach Thiele'scher Schreibweise haben die in dieser Arbeit vorkommenden Körper folgende Formeln:

Hydrochinon:

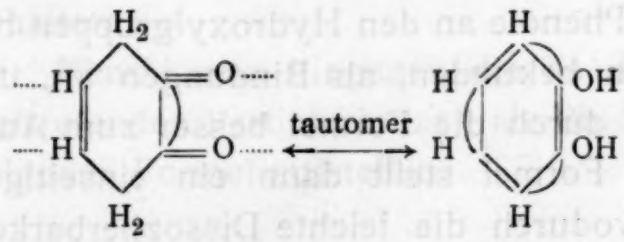


Ketoform Enolform

Benzochinon:

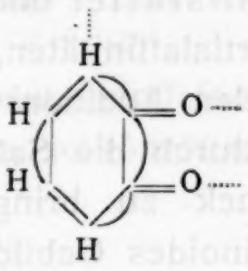


Brenzkatechin:

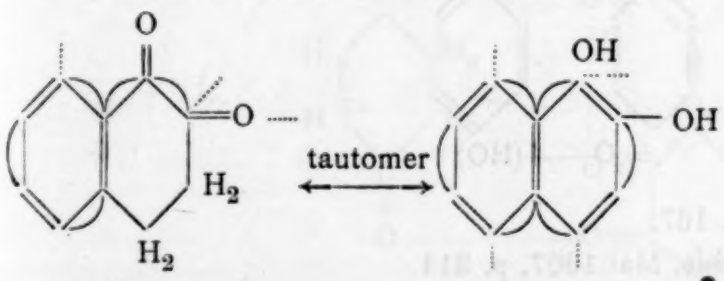


Ketoform Enolform

Brenzkatechinchinon:

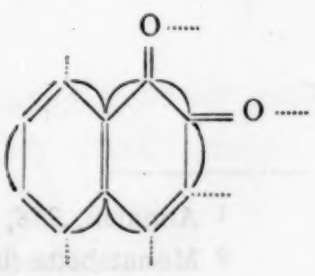


β-(1, 2)-Hydronaphthochinon:

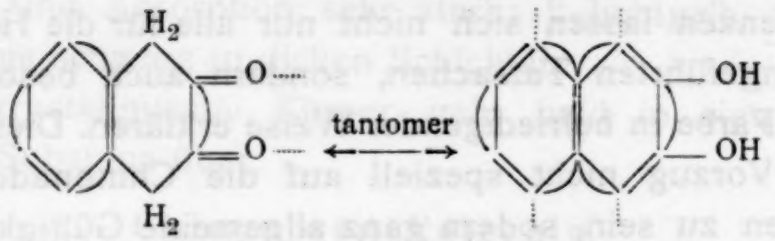


Ketoform Enolform

β-(1, 2)-Naphthochinon:



ββ-(2,3)-Hydronaphtochinon:



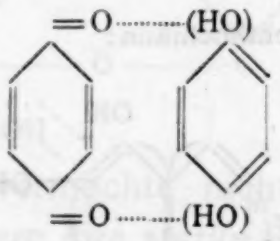
Ketoform Enolform

Theodor Posner[1] macht in seinem »Versuch zur einheitlichen Erklärung der Additionsvorgänge beim Chinon« unter sonst vollständiger Aufrechterhaltung der Theorie der Partialvalenzen, die Annahme, daß ein unverbrauchter Valenzrest, d. h. eine Partialvalenz sich immer nur mit einer anderen ebensolchen, nicht aber nach zwei Seiten hin ausgleicht. Dadurch erscheint das Chinon in zwei Systeme konjugierter Doppelbindungen zerlegt.

Obwohl sich diese Annahme nicht durchwegs, wie z. B. bei dem aus α-Naphthochinon und α-Hydronaphthochinon bestehenden Naphthochinhydron anwenden läßt, so ist sie doch bei allen Chinhydronen verwendbar, wo die eine Komponente Benzochinon ist.

Urban[2] nimmt als Bindung in den Chinhydronen die an den Ketonsauerstoffatomen vorhandenen Partialvalenzen an.

Einer ähnlichen Anschauung sind auch neuerdings Richard Willstätter und Jean Piccard.[3] Diese nehmen aber auch die Partialaffinitäten, welche Phenole an den Hydroxylgruppen bei vielen Additionsreaktionen bekunden, als Bindungen an, um dadurch die Salzbildung durch die Formel besser zum Ausdruck zu bringen. Die Formel stellt dann ein einseitiges chinoides Gebilde vor, wodurch die leichte Dissoziierbarkeit ausgedrückt sein soll:



---

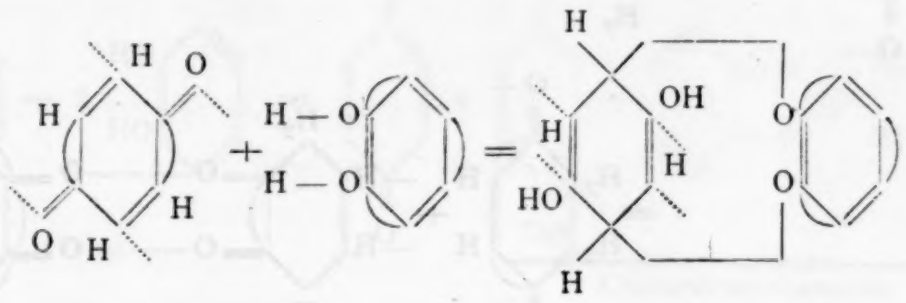
[1] Annalen, *336*, 85 bis 167.

[2] Monatshefte für Chemie, Mai 1907, p. 314.

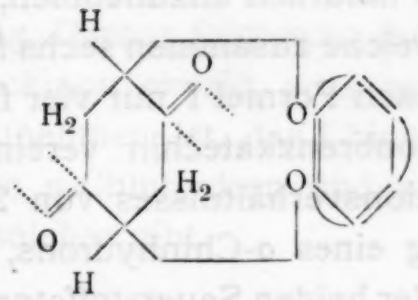
[3] Berl. Ber., *41*, 1464 (1908, I).

Reaktion zwischen Benzochinon und Brenzkatechin.

Wie aus dem experimentellen Teil dieser Arbeit ersichtlich ist, besteht das Chinonbrenzkatechin aus zwei Teilen Brenzkatechin und einem Teil Chinon. Nach Posner würde die Addition von einem Molekül Brenzkatechin zu einem Molekül Chinon nach folgender Gleichung erfolgen:



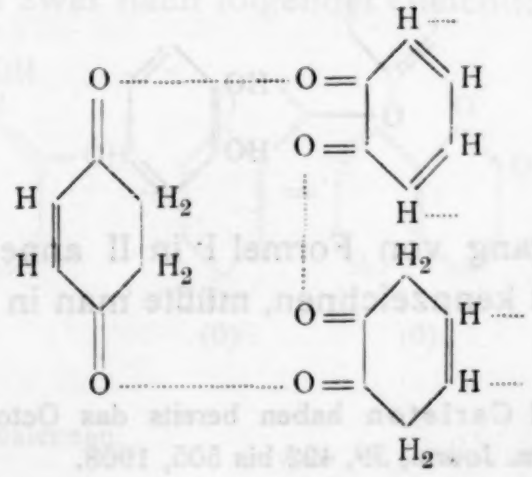
Die zu dieser Enolform tantomere Ketoform ist:



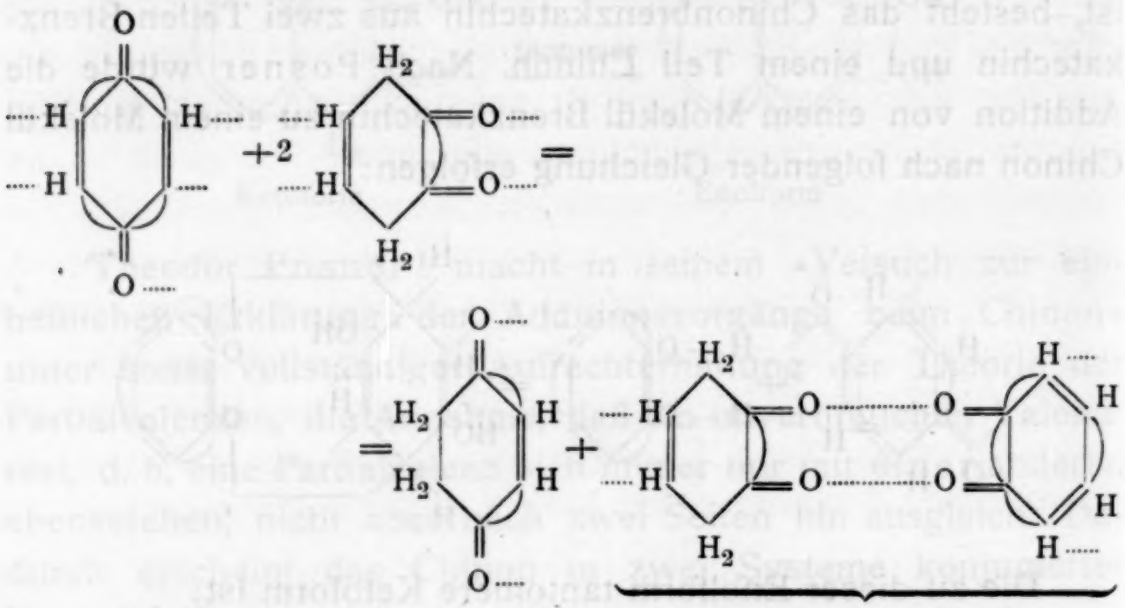
Nimmt man nun eine weitere Addition eines Moleküls Brenzkatechin an, so würde man keine chinoide Formel mehr erhalten.

Nimmt man hingegen die an den Ketonsauerstoffatomen auftretenden Partialvalenzen als Bindungen an, so könnte man folgende Formel aufstellen:

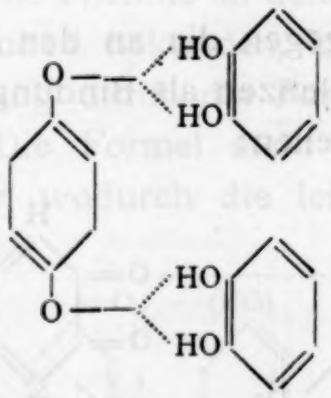
I.



Hier könnte man eine primäre Bildung eines *o*-Chinhydrons [1] und Hydrochinons annehmen:



Es ist nun sehr natürlich anzunehmen, daß sich die beiden gebildeten Körper, welche zusammen sechs freie Partialvalenzen besitzen, zu dem nach Formel I nur vier freie Partialvalenzen aufweisenden Chinonbrenzkatechin vereinigen. Als Ursache des Ausnahmsadditionsverhältnisses von 2 : 1 wäre einerseits die primäre Bildung eines *o*-Chinhydrons, andrerseits die benachbarte Stellung der beiden Sauerstoffatome im Brenzkatechin anzunehmen. Um letzteres durch die Formel zum Ausdruck zu bringen, könnte man für das Chinonbrenzkatechin noch folgende Formel aufstellen:

II. 

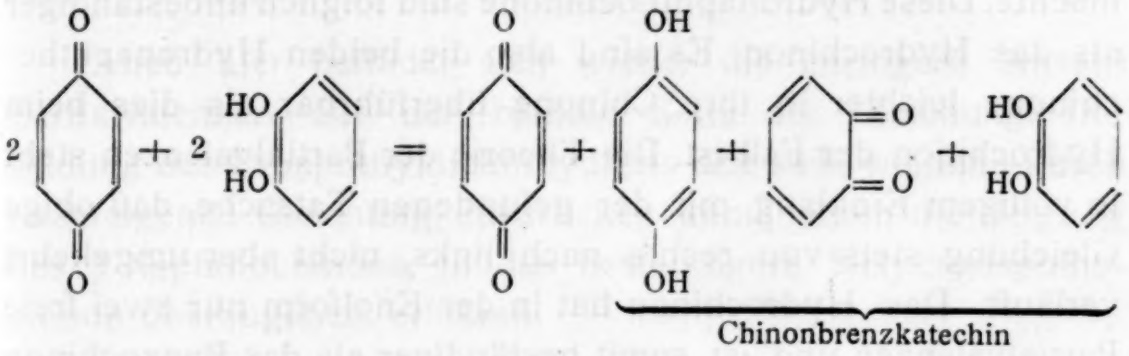
und einen Übergang von Formel I in II annehmen. Um die chinoide Natur zu kennzeichnen, müßte man in Formel II nach

---

[1] Jackson und Carleton haben bereits das Octochlor-*o*-chinhydron hergestellt. Amer. Chem. Journ., *39*, 493 bis 505, 1908.

Urban, im Gegensatz zu Willstätter und Piccard, ein Übergehen der Enolform des Brenzkatechins durch Schwingungen in die Ketoform annehmen.

Bei Verwendung von gleichen Teilen *p*-Chinon und Brenzkatechin, also eigentlich eines Chinonüberschusses, könnte man nach der Gleichung

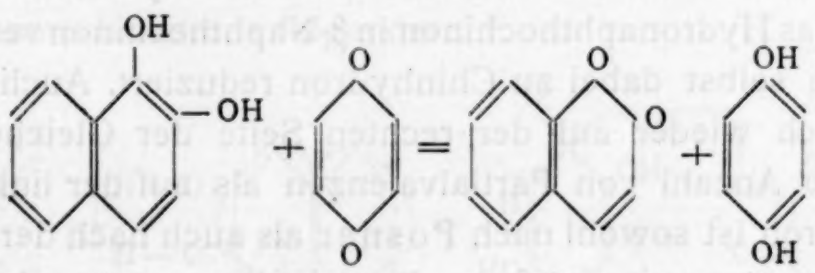


Chinonbrenzkatechin

erwarten, daß sich *p*-Chinhydron neben *o*-Chinhydron bildet. Tatsächlich entsteht aber wieder Chinonbrenzkatechin und *p*-Chinon bleibt übrig. Daraus folgt nun, daß, falls eine primäre Bildung von Hydrochinon eintritt, was nach der Anzahl der Partialvalenzen anzunehmen ist, das Chinonbrenzkatechin beständiger ist als das *p*-Chinhydron und auch als das *o*-Chinhydron, falls es ein solches gibt.

Reaktionen zwischen Benzochinon und β (1, 2)-Hydronaphthochinon.

Wie aus dem experimentellen Teil ersichtlich ist, tritt bei Reaktion 1 unter den beschriebenen Umständen weder eine Chinhydronbildung ein, noch wirken sonst die beiden Körper irgendwie aufeinander ein. Bei Reaktion 2 hingegen findet eine Umsetzung, und zwar nach folgender Gleichung statt.

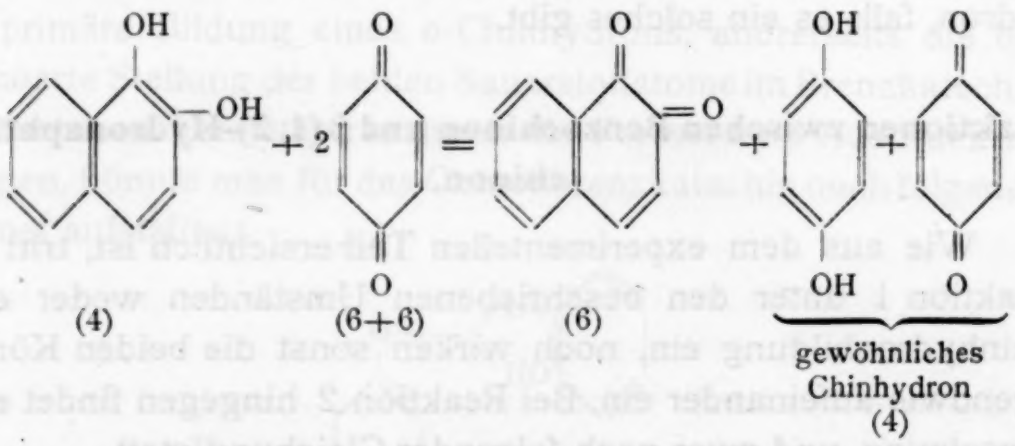


(4)[1] (6) (6) (2)

[1] Freie Partialvalenzen.

Aus der Tatsache nun, daß sich bei 1 sowohl als auch bei 2 schließlich β-Naphthochinon und Hydrochinon vorfindet, geht hervor, daß im Falle 2 das β-Hydronaphthochinon durch das Benzochinon oxydiert wird, dieses sich selbst aber zu Hydrochinon reduziert. Dies findet ein Analogon in der Beobachtung, welche Urban beim α-Hydronaphthochinon und Benzochinon machte. Diese Hydronaphthochinone sind folglich unbeständiger als das Hydrochinon. Es sind also die beiden Hydronaphthochinone leichter in ihre Chinone überführbar als dies beim Hydrochinon der Fall ist. Die Theorie der Partialvalenzen steht in völligem Einklang mit der gefundenen Tatsache, daß obige Gleichung stets von rechts nach links, nicht aber umgekehrt verläuft. Das Hydrochinon hat in der Enolform nur zwei freie Partialvalenzen und ist somit beständiger als das Benzochinon mit sechs und das Hydronaphthochinon mit vier freien Partialvalenzen. Ferner besitzen Naphthochinon und Benzochinon je sechs freie Partialvalenzen. Somit befinden sich auf der linken Seite der Gleichung mehr freie Partialvalenzen als auf der rechten.

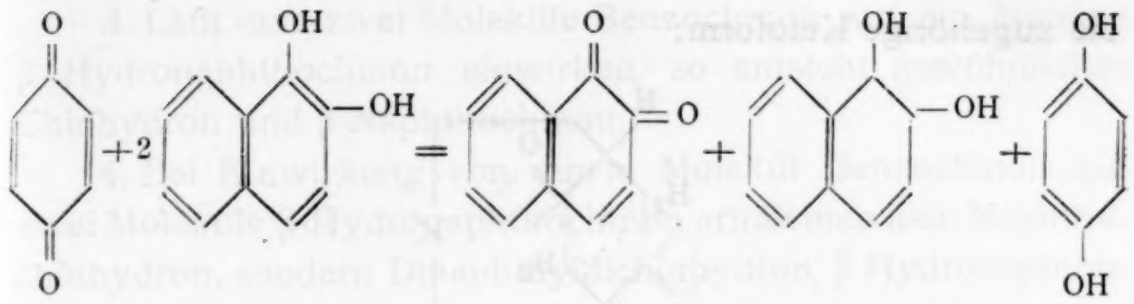
Reaktion 3 ist eine Bestätigung von 1 und 2:



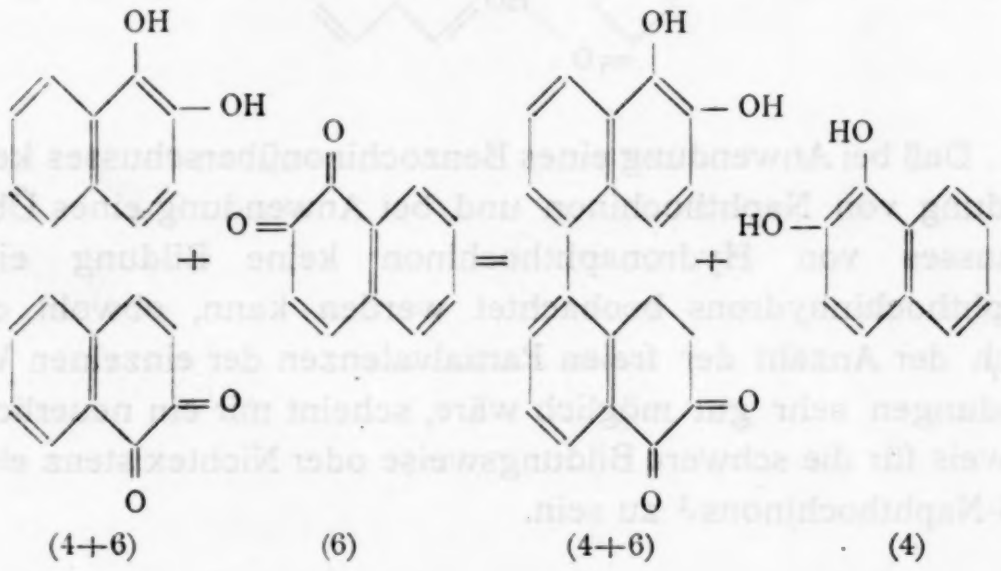
(4) (6+6) (6) gewöhnliches Chinhydron (4)

Das Benzochinon wirkt hier wieder als Oxydationsmittel, indem es das Hydronaphthochinon in β-Naphthochinon verwandelt und sich selbst dabei zu Chinhydron reduziert. Auch hier befindet sich wieder auf der rechten Seite der Gleichung eine geringere Anzahl von Partialvalenzen als auf der linken. Das Chinhydron ist sowohl nach Posner als auch nach der neueren Auffassung nur mit vier freien Partialvalenzen zu rechnen.

Wie aus Teil *A* ersichtlich ist, verläuft Reaktion 4 primär folgendermaßen:

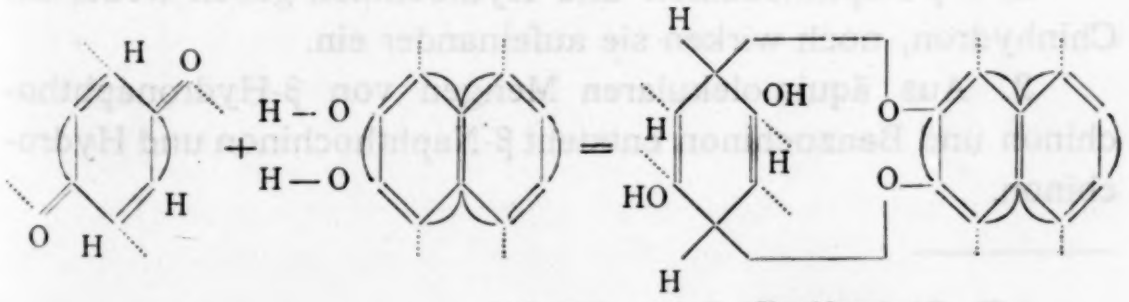


Auch hier befindet sich wieder die geringere Anzahl Partialvalenzen auf der rechten Seite der Gleichung. Die Bildung des Dinaphthyldichinhydrons läßt sich, wie man durch nachfolgende Gleichung ausdrücken kann, durch die Neigung des β-Naphthochinons, in das beständigere β-Hydronaphthochinon überzugehen, erklären.



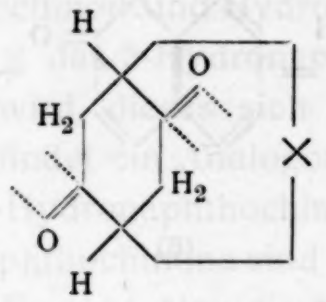
Reaktion zwischen Benzochinon und 2, 3-Hydronaphthochinon.

Benzochinon addiert 2, 3-Hydronaphthochinon unter Bildung eines gemischten Chinhydrons. Nach Posner wäre der Additionsmechanismus folgender:

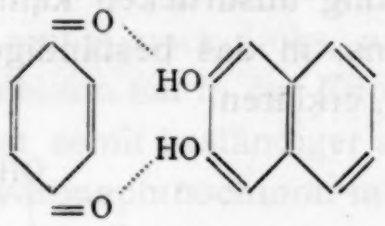


Enolform

die zugehörige Ketoform:



Nach der neuen Auffassung hätte das gemischte Chinhydron folgende Formel:



Daß bei Anwendung eines Benzochinonüberschusses keine Bildung von Naphthochinon und bei Anwendung eines Überschusses von Hydronaphthochinon keine Bildung eines Naphthochinhydrons beobachtet werden kann, obwohl dies nach der Anzahl der freien Partialvalenzen der einzelnen Verbindungen sehr gut möglich wäre, scheint mir ein neuerlicher Beweis für die schwere Bildungsweise oder Nichtexistenz eines 2,3-Naphthochinons [1] zu sein.

Kurz zusammengefaßt, ergaben sich aus vorliegender Arbeit folgende Resultate:

I. Benzochinon addiert zwei Moleküle Brenzkatechin unter Bildung eines Chinhydrons, dem Chinonbrenzkatechin.

II. 1. β-Naphthochinon und Hydrochinon geben weder ein Chinhydron, noch wirken sie aufeinander ein.

2. Aus äquimolekularen Mengen von β-Hydronaphthochinon und Benzochinon entsteht β-Naphthochinon und Hydrochinon.

---

[1] Th. Zinke und K. Fries, *334*, 343.

3. Läßt man zwei Moleküle Benzochinon auf ein Molekül β-Hydronaphthochinon einwirken, so entsteht gewöhnliches Chinhydron und β-Naphthochinon.

4. Bei Einwirkung von einem Molekül Benzochinon auf zwei Moleküle β-Hydronaphthochinon erhält man kein Naphthochinhydron, sondern Dinaphthyldichinhydron, β-Hydronaphthochinon und Hydrochinon.

III. Benzochinon addiert 2, 3-Hydronaphthochinon unter Bildung eines gemischten Chinhydrons.

Zum Schlusse erlaube ich mir, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. W. Suida für seine Anregungen, sowie mir gütigst gewährte Unterstützungen bestens zu danken.

Über die Hydrate der Selensäure

von

R. Kremann und **F. Hofmeier.**

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1908.)

Von Hydraten der Selensäure ist bisher nur ein Hydrat der Selensäure der Zusammensetzung $H_2SeO_4 . H_2O$ vom Schmelzpunkt 25° von Cameron und Macallan[1] beschrieben worden. In Analogie mit Hydraten der Schwefelsäure H_2SO_4, von denen solche mit 1, 2 und 4 Wasser bekannt sind,[2] war zu erwarten, daß auch die Selensäure wasserreichere Hydrate liefern würde. Um diese Vermutung zu prüfen, haben wir ein vollständiges Schmelzdiagramm aller möglichen Wasser-Selensäuremischungen aufgenommen.

Zu den Versuchen wurden Selensäuren von verschiedenem Prozentgehalt verwendet, zu denen entweder Wasser in kleinen Portionen oder von welchen zu Wasser kleine Partien zugesetzt wurden. Nach jedesmaligem Zusatz wurde der Erstarrungs-, beziehungsweise Schmelzpunkt bestimmt. Die Temperaturablesung erfolgte mit Thermoelement und Spiegelgalvanometer. Die Eichung des letzteren erfolgte durch erstarrendes Quecksilber (Erstarrungspunkt 39·5). Dem Erstarrungspunkt des Quecksilbers entsprach ein Ausschlag bis zum Teilstrich 59·0, wenn die Nulleinstellung beim Teilstrich 50·0 erfolgte. Als Kältebad diente siedende Kohlensäure, in vereinzelten Fällen auch flüssige Luft.

---

[1] Chem. News, *59*, 232.

[2] Pfaundler und Schwarz, Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wiss. in Wien, Bd. 71, Sitzung vom 18. Februar 1875; Knietsch, Chem. Ber. *34*, 4069 (1901).

Die folgenden Tabellen geben die Versuchsergebnisse wieder.

Tabelle 1.

Zugabe von Wasser zu einer Selensäure von 94·9%.

Menge der Selensäure: 12·866 *g* = 12·209 *g* H_2SO_4 + 0·657 *g* H_2O.

Zugabe von Wasser in Gramm	Gewichtsprozente Selensäure	Galvanometer-ausschlag	Schmelzpunkt in Celsiusgraden
0·000	94·9	40·8	40·2
0·300	92·7	46·0	26·3
0·600	90·7	45·0	21·9
0·900	88·7	44·1	25·8
1·200	86·8	44·3	24·9
1·500	84·9	45·2	21·0
1·800	83·2	47·0	13·1
2·100	81·5	49·2	3·5
2·400	79·9	51·6	—7·0
2·700	78·4	55·6	—24·5

Der Erstarrungspunkt einer durch Titration bei 99·9% liegenden Selensäure lag bei einem Galvanometerausschlag von 36·4 Teilstrichen = +59·9°.

Tabelle 2.

Zugabe von Selensäure vom Prozentgehalt 67·48 zu Wasser.

Menge Wasser: 10·000 *g*.

Zugabe von 67·48prozentiger Selensäure	Gewichtsprozente Selensäure	Galvanometer-ausschlag	Schmelzpunkt in Celsiusgraden
0·000	0·0	50·0	0·0
0·818	5·1	50·3	—1·3
1·413	8·3	50·7	—3·1
1·867	10·6	50·9	—3·9
3·270	16·6	51·6	—7·0
3·936	19·0	51·9	—8·3
4·601	21·0	52·4	—10·5
5·369	23·9	52·8	—12·2
6·202	25·8	53·5	—15·3
8·056	30·1	54·1	—21·4
9·617	33·0	55·3	—23·2
10·291	34·0	55·7	—24·9
11·277	35·7	56·5	—28·3

Tabelle 3.

Zugabe von Wasser zu einer Selensäure vom Prozentgehalt 67·48.

Menge der Selensäure: 12·779 *g* = 8·622 *g* H_2SO_4 + 4·517 *g* H_2O.

Zugabe von Wasser in Gramm	Gewichtsprozente Selensäure	Galvanometerausschlag	Schmelztemperatur in Celsiusgraden
0·000	67·5	—	Es konnte in diesen Konzentrationsintervallen auch beim Abkühlen in flüssiger Luft keine Krystallisation erzielt werden.
0·863	63·2	—	
2·245	57·4	—	
3·006	54·6	—	
4·222	50·7	—	
5·569	46·9	—	
7·740	42·0	61·0	—48·2
9·791	38·9	58·5	—37·2
11·179	35·9	57·1	—31·1
12·686	33·8	56·0	—26·2
14·208	31·9	55·3	—23·3

Tabelle 4.

Zugabe von Selensäure vom Prozentgehalt 67·48 zu Wasser.

Menge Wasser: 1·833 *g*.

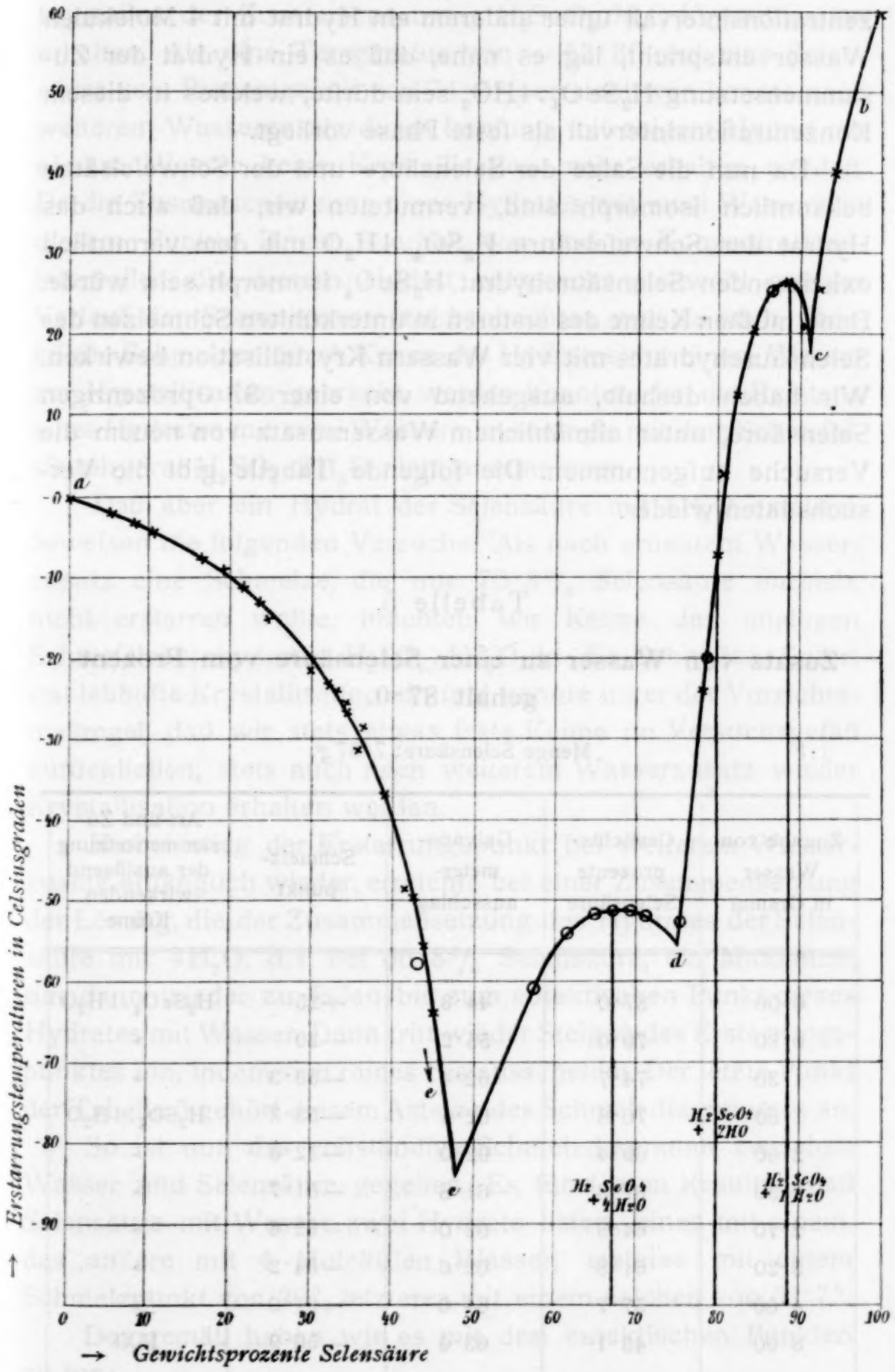
Zugabe von 67·48 prozentiger Selensäure	Gewichtsprozente Selensäure	Galvanometerausschlag	Schmelzpunkt
3·084	42·3	61·2	—49·0
3·450	43·7	62·7	—55·6
3·983	45·2	64·5	—63·5

Die Bestimmung der Erstarrungspunkte gestaltete sich dadurch etwas schwieriger, weil die Neigung der Schmelzen zur Überkaltung eine außerordentlich große ist. Es wurde der Erstarrungspunkt jeder einzelnen Mischung daher öfter

bestimmt und schließlich immer in der Weise, daß die Auflösung der Schmelze so weit getrieben wurde, daß gerade noch einzelne Keime der festen Phase vorhanden waren.

Betrachten wir die in den Tabellen 1 bis 4 niedergelegten Versuchsergebnisse, die im nebenstehenden Diagramm mit × eingezeichnet sind, so bemerken wir folgendes: Setzen wir zu reinem Wasser allmählich Selensäure zu (Tabelle 2 und 4), so wird der Erstarrungspunkt allmählich erniedrigt. Längs der Kurve *ae* scheidet sich reines Wasser aus. Nachdem Selensäure bis zu einem Gehalt von 45·2% zugesetzt worden war, konnte nach weiterem Selensäurezusatz selbst beim Abkühlen in flüssiger Luft, auch beim Impfen mit Eiskrystallen keine Krystallisation erhalten werden. Gehen wir andrerseits von einer hochprozentigen Selensäure vom Gehalt 94·9 aus und geben Wasser zu, so wird der Erstarrungspunkt zunächst herabgesetzt, bis die dem Punkte *c* entsprechende Konzentration erreicht ist; längs *bc* scheidet sich reine Selensäure ab. Bei weiterem Wasserzusatz tritt wieder Steigen der Erstarrungspunkte ein, bis bei einer Zusammensetzung von 89% Selensäure ein Maximum erreicht wird. In diesem Punkte entspricht die Zusammensetzung der Lösung dem Hydrat von Cameron und Macallan $H_2SeO_4.H_2O$. Das Maximum liegt bei 26° und entspricht dem Schmelzpunkt des Hydrates $H_2SeO_4.H_2O$. Genannte Autoren geben 25° für den Schmelzpunkt dieses Hydrates an. Bei weiterem Zusatz von Wasser tritt wieder Erstarrungspunktsdepression ein. Als eine Lösung von 78·4% Selensäure vorlag, konnte bei weiterem Wasserzusatz keine Krystallisation mehr erreicht werden, auch nicht beim Impfen mit Krystallen des Hydrates $H_2SeO_4.H_2O$, welches ja längs des von *c* durch das Maximum verlaufenden Kurvenastes als feste Phase vorliegt. Es konnte, wie im besonderen aus den ersten Versuchen der Tabelle 3 hervorgeht, im Konzentrationsintervall von 78·5 bis 45·2% Selensäure keine Erstarrung erzielt werden, selbst beim Abkühlen in flüssiger Luft, weder durch Impfen von Krystallen des Hydrates $H_2SeO_4.H_2O$, noch durch Impfen von Eiskrystallen.

Dieser Umstand deutete zweifelsohne auf die Existenz von anderen Hydraten hin.


60
50
40
30
20
10
-0
-10
-20
-30
-40
-50
-60
-70
-80
-90
a
b
c
d
e
e
H_2SeO_4 + 2HO
H_2SeO_4 + $\frac{1}{2}H_2O$
H_2SeO_4 + 1 H_2O
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
↑ Erstarrungstemperaturen in Celsiusgraden
→ Gewichtsprozente Selensäure

Da dem bisher nicht zum Erstarren zu bringenden Konzentrationsintervall unter anderem ein Hydrat mit 4 Molekülen Wasser entspricht, lag es nahe, daß es ein Hydrat der Zusammensetzung $H_2SeO_4.4HO_2$ sein dürfte, welches in diesem Konzentrationsintervall als feste Phase vorliegt.

Da nun die Salze der Selensäure und der Schwefelsäure bekanntlich isomorph sind, vermuteten wir, daß auch das Hydrat der Schwefelsäure $H_2SO_4.4H_2O$ mit dem vermutlich existierenden Selensäurehydrat H_2SeO_4 isomorph sein würde. Dann müßten Keime des ersteren in unterkühlten Schmelzen des Selensäurehydrates mit vier Wassern Krystallisation bewirken. Wir haben deshalb, ausgehend von einer 87·0prozentigen Selensäure, unter allmählichem Wasserzusatz von neuem die Versuche aufgenommen. Die folgende Tabelle gibt die Versuchsdaten wieder.

Tabelle 5.

Zusatz von Wasser zu einer Selensäure vom Prozentgehalt 87·0.

Menge Selensäure: 7·87 *g*.

Zugabe von Wasser in Gramm	Gewichtsprozente Selensäure	Galvanometerausschlag	Schmelzpunkt	Art und Zusammensetzung der auslösend wirkenden Keime
0·00	87·0	44·3	+25	$H_2SeO_4.1H_2O$
0·80	79·0	55·2	—20	»
1·30	74·7	62·4	—53·3	»
1·80	70·8	62·4	—53·3	$H_2SO_4.4H_2O$
2·00	69·4	62·0	—52·6	»
2·30	67·3	61·8	—51·7	»
2·70	64·8	62·0	—52·6	»
3·20	61·8	62·6	—54·2	»
4·00	57·7	64·0	—61·0	»
8·00	43·1	63·0	—56·9	H_2O

Anfangs konnten wir durch Impfung mit Selensäurehydratkrystallen der Zusammensetzung $H_2SeO_4.H_2O$ Krystallisation erhalten. Als eine Temperatur von $-53\cdot3°$ und eine Selensäure vom Prozentgehalt von $74\cdot7\%$ erreicht war, konnte nach weiterem Wasserzusatz durch Impfung mit obigem Hydrat mit einem Wasser keine Krystallisation mehr erhalten werden. Da die Zusammensetzung eines Hydrates mit zwei Wassern in diesem Punkte längst überholt war und in Konzentrationsintervallen, die diesem Hydrat entsprachen, sowohl stetiger Verlauf der Schmelzkurve zu beobachten war als auch überkühlte Schmelzen durch Keime des Hydrates mit einem Wasser zur Krystallisation gebracht werden konnten, ist die Existenz eines Hydrates mit zwei Wassern in Analogie mit dem Schwefelsäurehydrat $H_2SO_4.2H_2O$ nicht anzunehmen.

Daß aber ein Hydrat der Selensäure mit $4H_2O$ existiert, beweisen die folgenden Versuche. Als nach erneutem Wasserzusatz eine Schmelze, die nur $70\cdot8\%$ Selensäure enthielt, nicht erstarren wollte, brachten wir Keime des analogen Schwefelsäurehydrates $H_2SO_4.4H_2O$ in die Schmelze. Sofort trat lebhafte Krystallisation ein und konnte unter der Vorsichtsmaßregel, daß wir stets etwas feste Keime im Versuchsgefäß zurückließen, stets auch nach weiterem Wasserzusatz wieder Krystallisation erhalten werden.

Hiebei stieg der Erstarrungspunkt bei weiterem Wasserzusatz anfänglich wieder, erreichte bei einer Zusammensetzung der Lösung, die der Zusammensetzung des Hydrates der Selensäure mit $4H_2O$, d. i. bei $66\cdot8\%$ Selensäure, ein Maximum, um dann wieder zu fallen bis zum eutektischen Punkt dieses Hydrates mit Wasser. Dann tritt wieder Steigen des Erstarrungspunktes ein, indem sich reines Eis ausscheidet. Der letzte Punkt der Tabelle 5 gehört diesem Aste *ae* des Schmelzdiagrammes an.

So ist nun das vollständige Schmelzdiagramm zwischen Wasser und Selensäure gegeben. Es führt zum Resultat, daß Selensäure mit Wasser zwei Hydrate liefert, eines mit einem, das andere mit 4 Molekülen Wasser, ersteres mit einem Schmelzpunkt von 26°, letzteres mit einem solchen von $51\cdot7°$.

Demgemäß haben wir es mit drei eutektischen Punkten zu tun:

1. zwischen H_2SeO_4 und $H_2SeO_4 . 1H_2O$ liegend, bei 91·5% Selensäure und +19°,

2. zwischen $H_2SeO_4 . 1H_2O$ und $H_2SO_4 . 4H_2O$ liegend, bei 74·0% Selensäure und —56°,

3. zwischen $H_2SeO_4 . 4H_2O$ und H_2O liegend, bei 43·0% Selensäure und —83°.

Die Lage und Zusammensetzung der eutektischen Punkte wurde extrapolatorisch ermittelt.

Als Nebenresultat ist der Nachweis zu erwähnen, daß das Hydrat der Selensäure $H_2SeO_4 . 4H_2O$ dem der Schwefelsäure $H_2SO_4 . 4H_2O$ isomorph ist; denn Keime des letzteren waren imstande, die überkühlte Schmelze des ersteren zur Krystallisation zu bringen.

Über Valyl-Leucinanhydrid

von

E. Krause.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium der Universität Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1908.)

Bei der Aufarbeitung der Spaltungsprodukte, die bei der Hydrolyse des Caseïns entstanden waren, fand Skraup und später Abderhalden Körper von der Zusammensetzung des Valyl-Leucinanhydrid. Es war von Interesse festzustellen, ob diese Spaltungsprodukte primärer Natur sind oder ob sie nicht erst später aus dem Valin- und Leucinester durch Kondensation entstehen. Ich habe deshalb unter anderem die Kondensation eines Gemisches von Leucin- und Valinester untersucht und es hat sich dabei gezeigt, daß 1. bei der Kondensation äquimolekularer Mengen Leucin und Valinester ein homogener Körper das Valyl-Leucinanhydrid sich bildet, 2. daß dieser Körper ausschließlich entsteht, 3. daß Valyl-Leucinanhydrid auch gebildet wird durch Schmelzen eines Gemisches von Valin und Leucin.

Es wurden ferner dargestellt: Valinimid aus dem Valinester. Leucinimid durch Schmelzen von Leucin. Versuche, auf einfacherem Wege, durch Erhitzen solche Diketopiperazine darzustellen, indem die Aminosäuren mit Essigsäureanhydrid erhitzt werden, schlagen bei Leucin fehl, indem sie schlecht und in anderer Richtung verlaufen.

Anhangsweise habe ich versucht, racemisches Leucin mittels des optisch-aktiven Estertartrates in die optisch-aktiven Komponenten zu zerlegen. Optische Aktivität trat nicht ein

Schließlich wurde die Löslichkeit von racemischen Valinestertartrat, Leucinestertartrat und Alaninestertartrat untersucht, deren Verschiedenheit eine Trennung der Aminosäuren mittels dieser Tartrate wahrscheinlich macht.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Leucinäthylester.

Synthetisches Leucin (Kahlbaum'sches Präparat) wurde mit der fünffachen Menge absoluten Alkohols mit Salzsäure verestert und die Veresterung noch zweimal wiederholt. Die Zerlegung der Salzsäureverbindung erfolgte mit Natriumäthylat.

Das bei dieser Methode ausfallende NaCl ist oft kolloidal, nicht unbeträchtliche Mengen blieben auch gelöst, welche die folgende Vakuumdestillation durch Spritzen erschwerten.

Die Ausbeute an reinem Ester betrug $62^1/_2\%$ des Ausgangsmaterials. Der Siedepunkt lag unter 22 *mm* Druck bei 92°; angegeben bei 18 *mm* Druck 88°. 16 *mm* Druck bei $84^1/_2$°; angegeben bei 12 *mm* Druck 83·5°.

Darstellung von Leucinimid.

Ein Teil dieses Esters wurde sofort nach der Methode von E. Fischer zu dem entsprechenden Diketopiperazin verarbeitet. Es seien nur die erzielten Ausbeuten angegeben. 6 *g* Leucinäthylester im Bombenrohr zirka 18 Stunden auf 180 bis 190° erhitzt, hatten nach dem Erkalten 1·86 *g* Leucinimid abgeschieden. Der Schmelzpunkt lag nach dem Umkrystallisieren aus absolut siedenden Alkohol bei 268 bis 269°. Von E. Fischer angegeben 271° (korr.).

Die von den im Rohre abgeschiedenen Krystalle getrennte Flüssigkeit ist unveränderter Leucinäthylester, der Siedepunkt lag unter 16 bis 17 *mm* Druck bei 84·5°. Nach abermaligem Erhitzen auf 180 bis 190° durch 24 Stunden, hatten sich viel dunkler gefärbte Krystalle abgeschieden, und zwar 0·39 *g*.

Der Schmelzpunkt lag bei 264°, nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 269°, was ihre Identität mit Leucinimid bestätigte. Die Gesamtausbeute an Leucinimid war demnach 38% des Esters.

Der Leucinester geht daher auch bei sehr langem Erhitzen nur teilweise in das Imid über. Daß der Vorgang reversibel ist, diese Vermutung wurde durch einen späteren eigens dazu angestellten Versuch bestätigt. Ähnliches wurde auch bei der Darstellung des Valinimid beobachtet.

Eine rohe Bestimmung der Löslichkeit des Leucinimid in absolutem Alkohol ergab, daß 1 Teil Imid löslich ist in zirka 35 Teilen absoluten siedenden Alkohol.

α-Aminoisovaleriansäureäthylester.

Die Darstellung dieses Esters wie auch seine spätere Verarbeitung zu dem entsprechenden Diketopiperazin war natürlich ganz analog der des Leucinesters und des Leucinimid.

Es sei nun bemerkt, daß die Auflösung des Valyl's in Alkohol beim Einleiten von Salzsäuregas schwerer wie beim Leucin vor sich geht, und daß beim Kühlen vorübergehend ein krystallinischer Niederschlag ausfällt, der beim Erwärmen auf dem Wasserbade leicht wieder in Lösung geht.

Der α-Aminoisovaleriansäureester ging unter 23 *mm* Druck bei 82·5° über; in der Literatur wird der Siedepunkt unter 8 *mm* Druck bei 63·5° angegeben.

Die Ausbeute betrug in einem Falle 69% des Ausgangsmaterials, bei einer zweiten Darstellung 76%.

Valinimid. Dieses ist inzwischen schon von E. Fischer[1] beschrieben worden. Als mir diese Mitteilung bekannt wurde, waren die in diesem Abschnitt beschriebenen Versuche schon abgeschlossen.

5 *g* α-Aminoisovaleriansäureester wurden im Bombenrohr 24 Stunden auf 180 bis 190° erhitzt. Die nach dem Erkalten abgeschiedenen, schwach gelb gefärbten Krystalle wurden mit Äther gewaschen. Ausbeute 0·68 *g*. Der Schmelzpunkt lag bei 287° und war durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus siedendem absoluten Alkohol auf 304 bis 306° (nicht korr.) zu steigern. Er ist nicht ganz scharf, das Schmelzen erfolgt unter Zersetzung.

Bei Bestimmung der Schmelzpunkte des Leucinimid, des Valinimid, wie auch der später erhaltenen Produkte wurde das Röhrchen mit der Substanz

---

[1] Liebig's Ann. *354*, 12 (1907).

immer erst zirka 50° unter ihrem Schmelzpunkt in den Schwefelsäureapparat gebracht und dann ziemlich schnell erhitzt.

Auch bei der Darstellung des Valinimid befand sich in der Bombe neben den Krystallen eine ziemlich große Menge gelblicher Flüssigkeit, unveränderten Esters, der zusammen mit dem Waschäther der Krystalle abermals der Vakuumdestillation unterworfen wurde. Das unter 25 *mm* Druck bei 83° übergehende Produkt wurde wiederum zirka 15 Stunden im Bombenrohr auf 190 bis 200° erhitzt. Die nach dem Erhitzen erhaltenen tief braunrot gefärbten Krystalle waren mit Äther nur schwer zu entfärben. Ihre Ausbeute betrug 0·42 *g* (also zusammen 22% des Esters; bei einer späteren Darstellung wurden 25% erzielt). Der Schmelzpunkt betrug 282°, war aber durch öfteres Umkrystallisieren auf den Schmelzpunkt des bei der ersten Kondensation erhaltenen Produktes, d. i. 304 bis 306 zu bringen. Auch hier dürfte der Kondensationsvorgang reversibel sein.

Eine rohe Bestimmung der Löslichkeit des Valinimid ergab, daß 1 Teil Imid löslich in 180 Teilen absoluten siedenden Alkohols, mithin das Valinimid ungefähr 6mal schwerer löslich ist als Leucinimid.

Die Analyse der im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

0·0976 *g*: 0·2164 *g* CO_2 und 0·795 *g* H_2O.
0·1587 *g*: 19·5 cm^3 N bei 759 *mm* und 190.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
C	60·47	60·61
H	9·11	9·09
N	14·34	14·14

Zur Darstellung eines eventuellen Kupfersalzes wurde Valinimid in verdünntem Alkohol gelöst und mit reinem, gut ausgewaschenen CuO 2 Stunden gekocht. Es trat keine Blaufärbung ein; nach dem Abfiltrieren krystallisierte reines Valinimid aus, ein Beweis, daß Valinimid ein Kupfersalz nicht liefert.

Analoge Versuche mit Cu-Acetat führten zu dem gleichen Resultat.

Der α-Aminoisovaleriansäureester zersetzt sich äußerst schnell beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur. Um zu prüfen, ob er auch dabei in das Diacepiperazin übergeht, wurden 2·02 *g* Ester in ein Schmelzrohr eingeschlossen und nach viermonatlichem Stehen die entstandenen Krystalle untersucht. Die Ausbeute betrug bloß 0·0416 *g*. Sie zeigten den Schmelzpunkt 288° und nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt des Valinimid, 303 bis 305°. Unter dem Mikroskop erschienen sie als feine, für das Valinimid und Leucinimid charakteristische Nädelchen, so daß das Umwandlungsprodukt des Esters genügend als Valinimid gekennzeichnet erscheint.

Um die vermutete Umkehrbarkeit der Piperazinbildung festzustellen, wurde folgender Versuch ausgeführt:

Konzentrierte Lösungen der Imide reagieren neutral, die der aminosauren Ester alkalisch. Es wurde also Leucinimid mit absolutem Alkohol 24 Stunden auf 180 bis 190° erhitzt, zur Kontrolle daneben absoluten Alkohol allein unter gleichen Bedingungen. Nach dem Öffnen der Bomben zeigte das mit Alkohol erhitzte Leucinimid deutliche alkalische Reaktion, während der Alkohol der anderen Bombe neutral reagierte. Ob die alkalische Reaktion von Ester oder von Ammoniak, der durch sekundäre Reaktionen entstehen könnte, herrührt, konnte infolge der geringen Substanzmengen nicht festgestellt werden.

Valyl-Leucinanhydrid.

Zur Darstellung dieses unsymmetrisch substituierten Diketopiperazins wurden äquimolekulare Mengen Ester verwendet; 6·4 *g* Leucinäthylester mit 5·9 *g* Valinester im Bombenrohr 24 Stunden auf 180 bis 190° erhitzt. Die weißgelben Krystalle wurden in der gewöhnlichen Weise mit Äther entfärbt, der auch hier auftretende unveränderte Ester einer abermaligen Kondensation unterworfen. Die bei dieser zweiten Operation erhaltenen Krystalle waren nur äußerst schwer zu reinigen. Die Gesamtausbeute an Diacipiperazin betrug 34%.

Die Löslichkeit des reinen, wiederholt aus Alkohol umkrystallisierten Kondensationsproduktes war: 1 Teil löslich in 25 Teilen siedenden absoluten Alkohol.

Die Analyse der im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

0·1156 *g*: 0·2630 *g* CO_2 und 0·095 *g* H_2O.
0·1443 *g*: 16·8 *cm*³ N unter 760 *mm* bei 21°.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für Valyl-Leucinanhydrid	Gemisch von Valin und Leucinimid
C	62·05	62·26	61·46
H	9·44	9·43	9·26
N	13·52	13·26	13·6

Die Resultate der Analyse geben natürlich keinerlei bestimmten Aufschluß über die Frage: ob das von mir erhaltene Kondensationsprodukt ein Gemisch oder ein homogener Körper ist.

Es wurden deshalb zunächst sehr genau die Schmelzpunkte der einzelnen Fraktionen und ihrer Mutterlaugen beobachtet.

Die nicht umkrystallisierte Substanz schmolz bei 251°, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 261°, 264°, endlich 266 bis 267°. Umkrystallisieren aus Eisessig erhöhte auf 273° und zeigte sich, daß das Krystallisieren aus Eisessig überhaupt viel günstiger ist.

Der Schmelzpunkt ging über **273** bis **274°** (nicht korr.) nicht hinauf.

Bei Verarbeitung der Mutterlauge wurden ganz ähnliche Schmelzpunkte beobachtet.

Bei allen diesen Bestimmungen erfolgte das Schmelzen (im Gegensatz zu Valinimid) scharf und ohne Zersetzung.

Gemische von Valyl-Leucinanhydrid, mit Valinimid zu ungefähr gleichen Teilen, schmelzen bei 281°, solche von Valyl-Leucinanhydrid, mit Leucinimid zu ungefähr gleichen Teilen verrieben, bei 261°.

Die beobachteten Mischschmelzpunkte schließen ein Gemisch von Leucinimid und Valinimid nicht aus.

Das Mikroskop war in diesem Fall auch nicht verwendbar, da sowohl Leucinimid wie Valinimid in langen, feinen Nadeln krystallisieren, also ein Gemenge von einem einheitlichen Körper unter dem Mikroskop nicht zu unterscheiden ist.

Eine endgültige Entscheidung in der Frage über die Natur des Kondensationsproduktes brachte erst der folgende Versuch:

Es wurde ein Gemisch von Valinimid und Leucinimid hergestellt und fraktioniert krystallisiert, wobei die einzelnen Komponenten leicht und deutlich zurückerhalten wurden.

0·3 *g* Leucinimid und die gleiche Menge Valinimid wurden miteinander verrieben und in absolutem Alkohol gelöst. Schon in der Löslichkeit zeigte sich ein Unterschied von dem von mir erhaltenen Kondensationsprodukt. Es waren nämlich nötig zum Lösen dieser Menge 42 *g* Alkohol, während die gleiche Menge Valyl-Leucinanhydrid nach den festgestellten Löslichkeitsverhältnissen nur 15 *g* erfordert hätte; 0·3 *g* Valinimid + 0·3 *g* Leucinimid dagegen, für die einzelnen Bestandteile berechnet im Ganzen, 64 *g* Alkohol.

Der Schmelzpunkt der I. Fraktion unter starker Bräunung lag bei 298 bis 300° und nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 303 bis 305°.

Der Schmelzpunkt der aus der Mutterlauge von Fraktion I erhaltenen Krystalle war 268°.

Schmelzpunkt der Krystalle aus der Mutterlauge und nach nochmaligem Umkrystallisieren 269°.

Also ein deutlicher Beweis, daß die Fraktion I, die in Alkohol schwerer lösliche Substanz Valinimid, die aus ihrer Mutterlauge erhaltene Leucinimid ist. Ein Gemisch von Valinimid und Leucinimid ist also durch fraktionierte Krystallisation leicht in die Komponenten zu zerlegen. Da die gleiche Operation bei dem von mir erhaltenen Kondensationsprodukt ein gleiches Resultat nicht gab, ist dieser Körper als einheitlich, als Valyl-Leucinanhydrid zu bezeichnen.

Die schon zitierte Methode von E. Fischer, durch Schmelzen der α-Aminoisovaleriansäure zu dem entsprechenden Anhydrid zu gelangen, ließ vermuten, daß man auf analoge Weise das Leucinimid, eventuell sogar das unsymmetrisch substituierte Diketopiperazin erhalten könne.

Zum Vergleich der Ausbeuten, wie auch um diese Methode kennen zu lernen, wurde zunächst Valinimid nach E. Fischer dargestellt, was ohne Schwierigkeit in recht guter Ausbeute

gelang. Da im Rohprodukt noch unveränderte Aminosäure vorhanden ist, wurde das Schmelzen ein zweitesmal wiederholt. Das braune Sublimat wurde in heißem Alkohol gelöst und mit Tierkohle entfärbt.

Die reine Substanz gibt beim Kochen mit Cu-Oxyd kein Kupfersalz, wohl aber die Mutterlaugen, die demnach noch α-Aminoisovaleriansäure enthalten.

Das Leucinimid wurde auf die gleiche Weise dargestellt, nur wurde hier zunächst die Trennung des Imids von unveränderter Aminosäure mit Wasser vorgenommen. Die Ausbeute war bedeutend schlechter wie beim Valinimid (8 bis 10% gegen 25% beim Valinimid).

4 *g* Leucin zweimal zum Schmelzen erhitzt, das Sublimat mit 150 *g* H_2O aufgekocht. Der in Wasser unlösliche Teil wurde aus Alkohol umkrystallisiert und gab den Schmelzpunkt 268°. Bei längerem Kochen mit CuO gab er schwach grüne Krystalle, deren Cu-Gehalt aber so gering war, daß man die in H_2O unlöslichen Krystalle als ziemlich reines Leucinimid bezeichnen kann.

Die wässerige Lösung wurde mit Tierkohle entfärbt und konzentriert. Die dabei zunächst auskrystallisierende Fraktion erwies sich noch stark leucinimidhältig. Bei weiterem Eindampfen krystallisierte Leucin, wie das Kupfersalz bewies.

Da Leucin in heißem Alkohol weniger löslich ist als Leucinimid, wurde versucht, das Anhydrid von der Aminosäure durch Auskochen mit Alkohol zu trennen.

Nach dem Schmelzen von 1·5 *g* Leucin wurde das Sublimat mit zirka 50 *cm*³ Alkohol erwärmt. Der unlösliche Teil, Leucin, war in heißem H_2O löslich und gab ein Kupfersalz. Die alkoholische Lösung wurde mit Tierkohle entfärbt, konzentriert und die Krystalle von der Mutterlauge befreit. Sie waren zum größten Teil in viel Alkohol löslich und gaben beim Erhitzen mit CuO schwach blau gefärbte Krystalle, die aber reichlich mit weißen Krystallen, Leucinimid, durchsetzt waren. Aus der Mutterlauge krystallisierte ziemlich reines Leucinimid.

Die Trennung mit Alkohol erwies sich also hier als lange nicht so scharf wie beim Valinimid. Immerhin konnte man sich durch Auskochen des Kupfersalzes mit Alkohol helfen, wobei fast nur das Imid in Lösung ging. Eventuell könnte man auch die aus der alkoholischen Lösung erhaltenen Krystalle noch einmal mit wenig Alkohol auskochen oder mit Wasser trennen.

Ganz scharf wird sich mit Alkohol kaum eine Trennung von Leucin und Leucinimid durchführen lassen, da ein Versuch ergab, daß kleine Mengen Leucin ebenfalls in der für Leucinimid festgestellten Menge Alkohol (der 35 fachen) löslich sind, wie die Bildung eines Kupfersalzes bewies.

Es wurde weiter versucht, Valyl-Leucinanhydrid durch Schmelzen gleicher Teile Valin und Leucin darzustellen.

Die leichte Zersetzbarkeit des Leucins in Amylamin und Kohlensäure, die schon bei der Darstellung des Leucinimid durch Schmelzen von Leucin die geringe Ausbeute bedingt hatte, gab auch bei diesem Versuch zunächst schlechte Resultate; bei vorsichtigem Erhitzen der Aminosäuren blieb der größte Teil Leucin unverändert, bei stärkerem Erhitzen zersetzt sich das Leucin.

Ein besseres Resultat wurde erzielt, indem das Gemisch von gleichen Teilen Valin und Leucin in stark evakuierten kurzen Bombenröhren sehr schnell im Wood'schen Bade auf zirka 340° erhitzt wurde. Ein Teil der Röhren ging dabei allerdings durch Explosion zu Grunde. Nach dem Öffnen der Bomben wurden die Krystalle in Alkohol gelöst und die Lösung konzentriert.

Durch eine recht umständliche Fraktionierung aus Wasser und Alkohol wurde die Hauptmenge der Substanz als Valyl-Leucinanhydrid erkannt. Bemerkenswert ist, daß Fraktionen vom höheren Schmelzpunkt des Valylimids nicht auftreten, daß also auch hier das gemischte Anhydrid das überwiegende Hauptprodukt ist.

Die Homogenität wurde noch folgendermaßen bewiesen: Die vorwiegend auftretenden Fraktionen vom Schmelzpunkt 274° können kein Valin mehr enthalten, da sie in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich waren, ferner beim Kochen mit CuO kein Kupfersalz gaben. Ebenso kann kein Valinimid mehr vorhanden sein, da infolge des konstanten Schmelzpunktes 274° ein Gemenge ausgeschlossen ist, Valinimid selbst aber einen viel höheren Schmelzpunkt besitzt (303 bis 305°) (Valinimid, das sich bei diesem Versuch voraussichtlich als Nebenprodukt gebildet hat, muß also den tiefer schmelzenden Fraktionen ohne konstanten Schmelzpunkt beigemengt sein). Läßt sich nun bei der hydrolytischen Aufspaltung der Fraktionen vom Schmelzpunkt 274° Valin in irgendeiner Form nachweisen, so ist dies ein Beweis, daß das Valin nur vom Valyl-Leucinanhydrid herrühren kann.

0·3 *g* Substanz wurden mit rauchender, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure zirka 6 Stunden im Schießofen auf 100° erhitzt. Die nach dem Öffnen der Bombe auf dem Wasserbade

eingedampfte Flüssigkeit wurde nochmals mit Bromwasserstoffsäure erhitzt und wieder eingedampft. Die Bromwasserstoffsäure durch Silberoxyd, der minime Überschuß von Silber durch Schwefelwasser unter Zufügung von Aluminiumhydroxyd abgeschieden, hierauf mit CuO gekocht und das Kupfersalz durch abgekühltes Eindampfen in zwei Fraktionen isoliert.

I. Schwerer löslich: 0·0310 *g* Substanz, bei 110° getrocknet, gaben 0·0078 *g* CuO = 20·10% Cu; berechnet für Leucinkupfer = 19·34% Cu.

II. Leichter löslich: 0·0582 *g* Substanz (bei 110° getrocknet) gaben 0·0152 *g* CuO = 20·87% Cu; berechnet für Valinkupfer = 21·51% Cu.

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß ein Gemenge von Leucin und Valin entstanden ist, also in der Schmelze Valylleucinanhydrid vorhanden ist.

Im folgenden wurde versucht, ob nicht auf einfachere Weise wie bisher, nämlich durch Erhitzen des Leucins mit Essigsäureanhydrid, das Anhydrid entsteht.

Kondensation von Leucin mit Essigsäureanhydrid.

2 *g* Leucin wurden mit zirka 30 *g* frisch destillierten Essigsäureanhydrid ungefähr 15 Stunden im Bombenofen auf 180 bis 190° erhitzt. Die Flüssigkeit war nach dem Erhitzen tief braunschwarz gefärbt. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wurde im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in möglichst wenig Aceton gelöst und durch Zusatz von Äther und Wasser in einem ätherischen und wässerigen Teil getrennt, welche beide Teile zusammen zirka 60% des Ausgangsmaterials enthalten, der ätherische Teil zirka 6 mal soviel wie der wässrige. Nach dem Eindampfen der Lösungen zeigte sich zunächst keine Krystallisation; erst als nach mehrtägigem Stehen der harzige Rückstand des wässrigen Teiles mit wenig Wasser angerieben wurde, entstanden feine, seidenglänzende Nädelchen.

Der ätherisch-lösliche Teil aber war in keiner Weise zur Krystallisation zu bringen.

Bei weiteren Versuchen wurde in Dauer und Höhe des Erhitzens mannigfach verändert, so bei einigen mit Ätzbaryt alkalisch gemacht und entstandenes Amin durch Wasserdampfdestillation entfernt.

Als aber nach Entfernung des Baryts wieder der wasserlösliche Teil isoliert wurde, entstanden trotz Impfversuchung die früher erwähnten Nadeln gar nicht oder nur in so geringer Menge, daß die weitere Untersuchung aufgegeben werden mußte.

Anhang.

Es wurde versucht, racemisches Leucin durch Umkristallisation des optisch aktiven Leucinestertartrates aus Alkohol in die optisch aktiven Komponenten zu zerlegen:

30 *g* Leucinester gaben 41 *g* (theoretisch 44 *g*) Tartrat. Der Schmelzpunkt lag bei 143°. Das weinsaure Salz wurde wiederholt aus der zirka 5fachen Menge heißen absoluten Alkohols umkrystallisiert, wobei stets nur 3 *g* in der erkalteten Lösung blieben; bei den späteren Umkrystallisierungen wurde die 8 bis 10fache Menge absoluten Alkohols genommen. Ein Unterschied in der Löslichkeit zeigte sich dabei nicht, ebenso war ein Unterschied im Schmelzpunkt nicht wahrnehmbar. Nachdem nach 7maligem Umkrystallisieren über die Hälfte des Tartrates in Lösung geblieben war, wurden 4 *g* der schwerst löslichen Kristallisation verseift.

4 *g* Substanz wurden in wenig Wasser gelöst und mit überschüssigem CaO (0·7 *g* statt 0·5 *g*) auf dem Wasserbad auf 70 bis 80° erwärmt, bis der Estergeruch so gut wie verschwunden war. Von dem überschüssigen CaO wurde filtriert und, um eventuell noch vorhandene kleine Mengen Ca zu entfernen, Kohlensäure eingeleitet. Um eventuelle Racemisierung zu vermeiden, wurde die Lösung bei 60 bis 70° eingedampft. Die ersten Kristallisationen, die das in Wasser schwer lösliche Calciumtartrat enthielten, wurden entfernt. Die bei weiterem Eindampfen ausgeschiedenen Leucinkrystalle enthielten noch Weinsäure, wie aus der Reduktion ammoniakalischer Silberlösung hervorging.[1]

Um sie zu entfernen, wurde wiederholt aus Wasser umkrystallisiert und von den schwer löslichen Krystallen filtriert, zum Schluß die Leucinkrystalle in Wasser gelöst und das Leucin mit Alkohol ausgefällt. Eine Probe auf Weinsäure gab immer noch einen schwachen Silberspiegel. Um festzustellen, ob eine derartige Menge Weinsäure eine merkliche Drehung der Polarisationsebene verursacht, wurde eine stark verdünnte Lösung von Calciumtartrat (zirka 1 : 2000) hergestellt, die bei der Reduktion ammoniakalischer Silberlösung einen bedeutend stärkeren Silberspiegel zeigte, wie den oben bei der Leucinlösung festgestellten. Bei der optischen Untersuchung dieser Lösung von Calciumtartrat war eine Drehung absolut nicht wahrnehmbar.

Von dem Leucin wurde eine 4·2prozentige Lösung in 21prozentiger Salzsäure untersucht. Das Leucin war vollständig

[1] Leucin selber, mit ammoniakalischer Silberlösung erhitzt, gibt keinen Silberspiegel.

inaktiv, infolgedessen ist eine Spaltung in die optisch-aktiven Komponenten nicht eingetreten.

Da Racemisierung vorliegen konnte, wurde der Versuch auf die gleiche Weise wiederholt und bezüglich des Eindampfens noch vorsichtiger verfahren. Auch hier war das Leucin optisch inaktiv geblieben.

Um festzustellen, ob Leucin von den anderen Aminosäuren im Wege der Weinsäureverbindungen ihrer Ester zu trennen ist, wurde die Löslichkeit von Leucinestertartrat, Alaninester-, tartrat und Valinestertartrat in heißem absoluten Alkohol und bei 25° untersucht:

r-Leucinestertartrat löslich in der zirka 5fachen Menge siedenden absoluten Alkohols und löslich in der 71fachen Menge absoluten Alkohols bei 25°.

r-Alaninestertartrat löslich in der zirka 10fachen Menge siedenden absoluten Alkohols und in der 206fachen Menge absoluten Alkohols bei 25°.

r-Valinestertartrat löslich in der zirka 1 bis $1^1/_2$fachen Menge siedenden absoluten Alkohols und löslich in der 20fachen Menge absoluten Alkohols bei 25°.

Die gefundenen Löslichkeitsverhältnisse machen eine Trennung der Tartrate, sowie der entsprechenden Aminosäuren möglich. Das soll durch besondere Versuche noch näher erprobt werden.

Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität einiger Quellen Oberösterreichs

(I. Mitteilung)

von

Max Bamberger.

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.

(**Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1908.**)

Durch zahlreiche eingehende Untersuchungen[1] ist erwiesen, daß viele aus Granit entspringende Wässer hohe Radioaktivität besitzen, und es erschien daher von Interesse, einige Quellen des südböhmischen Hauptgranitstockes in bezug auf ihre Radioaktivität zu prüfen.

Herr Rittmeister v. Polzer-Hoditz machte mich aufmerksam, daß auf seiner Besitzung bei Schloß Tannbach[2] in einer Kapelle eine Quelle entspringt, neben welcher vor vielen Jahren eine Badeanstalt[3] errichtet war.

Dr. A. v. Härdtl[4] erwähnt auch diese Quelle, hält sie für eisenhaltig und gibt die Temperatur derselben mit 9° R. an.

---

[1] G. v. d. Borne, Die radioaktiven Mineralien, Gesteine und Quellen. Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik, *2* (1905), 77.

[2] Schloß Tannbach befindet sich im Gerichtsbezirk Prägarten (unteres Mühlviertel), in der Nähe des Ortes Guttau.

[3] In einem Almanach aus den fünfziger Jahren beschreibt der oberösterreichische Dichter O. Prechtler Bad Tannbach und erwähnt, »daß die Heilkraft der Quelle sich, von den kompetenten Ärzten geprüft, durch viele Jahre als äußerst wohltätig bewährte und mancher Gichtkranke, mit Krücken sich zur Stelle schleppend, hat das Haus ganz genesen verlassen«. Der Arzt von Guttau, Herr Mehr, der die Quelle seit zirka 50 Jahren kennt, bestätigt die oben gemachten Angaben Prechtler's.

[4] Dr. A. v. Härdtl, Die Heilquellen und Kurorte des österreichischen Kaiserstaates und Oberitaliens, p. 385, Wien 1862, Braumüller.

Die Bestimmung der Radioaktivität erfolgte mit dem Fontaktoskop[1] von C. Engler und H. Sieveking.[2]

Da sich die in Rede stehende Quelle als stark radioaktiv erwies, wurde die Untersuchung auf eine größere Anzahl von Quellen im Umkreis[3] von Tannbach ausgedehnt, welche sämtlich aus Granit entspringen.

Die in der nachfolgenden Tabelle (p. 1133 bis 1135) verzeichneten Zahlen geben den für einen Liter Wasser direkt beobachteten oder, da in vielen Fällen geringere Wassermengen genommen wurden, den für einen Liter umgerechneten Potentialabfall in Volt pro eine Stunde unter Berücksichtigung des Normalverlustes und der im Versuchswasser zurückbleibenden Emanation an.

Wie aus der mitgeteilten Tabelle hervorgeht, besitzt die Quelle beim Teiche des Schlosses Tannbach bedeutende Aktivität und schließt sich an die stark radioaktiven Quellen[4] Österreichs an.

Es wurde versucht, einen Anhaltspunkt zu gewinnen, ob die Aktivität der in Rede stehenden Quelle (47·0 bis 52 Macheeinheiten) von dem Gehalt an Radiumverbindungen oder anderer radioaktiver Stoffe herrührt.

1, 2 Zeitschrift für anorganische Chemie, *53* (1907), 1. Sämtliche Bestimmungen wurden mit einem und demselben Apparat ausgeführt und betrug die Kapazität des von der Firma Günther & Tegetmeyer in Braunschweig gelieferten Elektroskops (Nr. 2220) 13·9.

3 Der Umkreis um die bei Tannbach und Guttau untersuchten Quellen beträgt zirka 10 *km*. Zieht man Kefermarkt und Bründl bei St. Oswald mit in Betracht, so ist die umschriebene Ellipse zirka 30 *km* lang.

4 Joachimthal 33 bis 185 Macheeinheiten (H. Mache und St. Meyer, Monatshefte für Chemie, *26* [1905], 618).

Bad Gasteiner Thermen 0·31 bis 155 Macheeinheiten (l. c. 357).

Eisenquelle in Karlsbad 38·4 Macheeinheiten (l. c. 606).

Mühlbrunnen (vordere Quelle) in Karlsbad 31·5 Macheeinheiten (l. c. 606).

Magenquelle in Froy, Tirol, 51 Macheeinheiten (Monatshefte für Chemie, *29* [1908], 317).

Andersdorfer kalte Quellen 17·6 bis 28·6 Macheeinheiten (R. Ehrenfeld, Untersuchungen über die Radioaktivität mährischer und schlesischer Heilquellen und Mineralbrunnen. In: Festschrift zur Erinnerung an die Feier des 50jährigen Bestandes der Landes-Oberrealschule in Brünn).

Örtlichkeit		Datum der Bestimmung	Nähere Angabe des Ortes der Entnahme des Wassers und Bezeichnung der Quelle	Temperatur in Celsiusgraden	Potentialabfall in Volt minus Normalverlust pro Liter und Stunde	Macheeinheiten $i \times 10^3$
		1908				
Tannbach	Mühlviertel	23. V.	Alte Badequelle in der Kapelle [1]	10·0	1568	20·2
»	»	9. VI.	» » » » »	10·0	1465	19·0
»	»	24. V.	Alte Badequelle außerhalb der Kapelle [2] .	10·0	1796	23·0
»	»	8. VI	» » » » » ..	9·0	1514	19·5
»	»	24. V.	Quelle [3] beim Teiche des Schlosses Tannbach [4]	8·0	4050	52·0
»	»	24. V.		8·0	3963	51·0
»	»	8. VI.		9·0	3758	48·4
»	»	9. VI.		9·0	3645	47·0
»	»	24. V.	Ziehbrunnen für Trinkwasser von Schloß Tannbach	10·0	975·3	12·6
»	»	8. VI.		8·0	1040·2	13·4
»	»	8. VI.	Ziehbrunnen im Keller des Wirtschaftsgebäudes von Schloß Tannbach	8·5	953·5	12·0

[1] Es sei bemerkt, daß der Normalverlust in der Kapelle ein besonders hoher war (40 Volt).
[2] Der Abdampfrückstand beträgt pro Liter 0·075 *g*.
[3] Der Abdampfrückstand beträgt pro Liter 0·0815 *g*.
[4] Die Bestimmungen im Monat Juni wurden nach starken andauernden Regengüssen vorgenommen.

Örtlichkeit		Datum der Bestimmung	Nähere Angabe des Ortes der Entnahme des Wassers und Bezeichnung der Quelle	Temperatur in Celsiusgraden	Potentialabfall in Volt minus Normalverlust pro Liter und Stunde	Macheinheiten $i \times 10^3$
Tannbach	Mühlviertel	1908 24. V.	Quelle im Brunnenhäuschen westlich von Tannbach	9·0	855·4	11·0
»	»	24. V.	Quelle beim unteren Zaunerhaus	9·0	2070	27·0
»	»	8. VI.	» » » »	8·5	1735	22·3
»	»	7. VI.	Brunnenquelle beim Zulehner	10·5	546	7·2
»	»	7. VI.	Zulehnerwasserleitung	9·0	217	2·8
»	»	7. VI.	Drainagewasser	8·5	230·3	2·9
»	»	7. VI.	Quelle am Steg am Wege nach Guttau	9·0	612·7	7·9
»	»	8. VI.	Wasser des Teiches bei Schloß Tannbach	15·5	154·0	2·0
Guttau	»	7. VI.	Marktbrunnen, neue Leitung	10·5	494·2	6·4
»	»	7. VI.	» alte Leitung	11·0	666·6	8·5

»	»	7. VI.	Quelle im Hause des Färbermeisters Josef Zöttl	9·0	511·0	6·5
»	»	7. VI.	Quelle der Schulwasserleitung	9·5	667·7	8·6
»	»	7. VI.	Wasser des Teiches östlich von Guttau	14·0	127·0	1·6
Hundsdorf	»	8. VI.	Giftquelle bei Tannbach-Leithen	10·5	133·6	1·7
»	»	8. VI.	Untere Quelle im Danedergraben	9·0	614	8·0
»	»	8. VI.	Obere » » »	7·5	1087	14·0
»	»	8. VI.	Quelle beim Rechenmacher A. Lesterl in Hundsdorf	12·0	717·7	9·2
Kefermarkt	»	6. VI.	Quelle in der Nähe des Bahnhofes	9·0	56	0·7
»	»	6. VI.	Dorfbrunnen	13·0	1104·2	14·2
Schäferhof	»	6. VI.	Ziehbrunnen beim Überlacknerhof	8·0	120·0	1·5
Bad Bründl bei St. Oswald	»	9. VI.	Quelle in der Kapelle	7·0	1361	17·5
	»	9. VI.	Wasser aus dem Bassin, einige Meter von der Kapelle entfernt	7·0	1359·4	17·5
	»	9. VI.	Nutzwasserquelle in der Nähe des Badhauses	7·5	111·7	1·4

Örtlichkeit		Datum der Bestimmung	Nähere Angabe des Ortes der Entnahme des Wassers und Bezeichnung der Quelle	Temperatur in Celsiusgraden	Potentialabfall in Volt minus Normalverlust pro Liter und Stunde	Macheinheiten $i \times 10^3$
Tannbach	Mühlviertel	1908 24. V.	Quelle im Brunnenhäuschen westlich von Tannbach	9·0	855·4	11·0
»	»	24. V.	Quelle beim unteren Zaunerhaus	9·0	2070	27·0
»	»	8. VI.	» » » »	8·5	1735	22·3
»	»	7. VI.	Brunnenquelle beim Zulehner	10·5	546	7·2
»	»	7. VI.	Zulehnerwasserleitung	9·0	217	2·8
»	»	7. VI.	Drainagewasser.....	8·5	230·3	2·9
»	»	7. VI.	Quelle am Steg am Wege nach Guttau ..	9·0	612·7	7·9
»	»	8. VI.	Wasser des Teiches bei Schloß Tannbach.....	15·5	154·0	2·0
Guttau	»	7. VI.	Marktbrunnen, neue Leitung	10·5	494·2	6·4
»	»	7. VI.	» alte Leitung.....	11·0	666·6	8·5

»	»	7. VI.	Quelle im Hause des Färbermeisters Josef Zöttl	9·0	511·0	6·5
»	»	7. VI.	Quelle der Schulwasserleitung	9·5	667·7	8·6
»	»	7. VI.	Wasser des Teiches östlich von Guttau	14·0	127·0	1·6
Hundsdorf	»	8. VI.	Giftquelle bei Tannbach-Leithen	10·5	133·6	1·7
»	»	8. VI.	Untere Quelle im Danedergraben	9·0	614	8·0
»	»	8. VI.	Obere » » »	7·5	1087	14·0
»	»	8. VI.	Quelle beim Rechenmacher A. Lesterl in Hundsdorf	12·0	717·7	9·2
Kefermarkt	»	6. VI.	Quelle in der Nähe des Bahnhofes	9·0	56	0·7
»	»	6. VI.	Dorfbrunnen	13·0	1104·2	14·2
Schäferhof	»	6. VI.	Ziehbrunnen beim Überlacknerhof	8·0	120·0	1·5
Bad Bründl bei St. Oswald	»	9. VI.	Quelle in der Kapelle	7·0	1361	17·5
	»	9. VI.	Wasser aus dem Bassin, einige Meter von der Kapelle entfernt	7·0	1359·4	17·5
	»	9. VI.	Nutzwasserquelle in der Nähe des Badhauses	7·5	111·7	1·4

Die Bestimmnng der Abklingung der induzierten Aktivität ergab, daß diese in einer Stunde auf die Hälfte des Anfangswertes sinkt, daß also die Natur des im Wasser gelösten Stoffes von Radiumemanation herrühren dürfte.

Die Versuche, um zu ermitteln, wie viel von der Aktivität des Wassers nach kurzem Kochen, beziehungsweise nach dem Erwärmen auf 40° übrig bleibt, ergaben nachstehende Resultate:[1]

	Temperatur	Potentialabfall	Macheeinheiten
Quellwasser vom Teiche . . .	8·0	4050	52
» » » . . .	100·0	251	3·2
» » » . . .	40·0	2192	28·0

Über die geologischen Verhältnisse der näheren Umgebung von Tannbach und Guttau sowie über die mineralogischen Bestandteile des Mühlviertler Granits erhalte ich von Herrn Chefgeologen Prof. A. Rosiwal die folgende Mitteilung:

»Die Umgebung von Guttau, Schloß Tannbach und Kefermarkt in Oberösterreich ist zirka 20 bis 25 *km* nördlich von Mauthausen inmitten des weitausgedehnten südböhmischen Hauptgranitstockes gelegen, dessen geologische Verhältnisse F. E. Suess jüngst wieder in übersichtlicher Weise geschildert hat.[2]

Er bildet den südlichen Teil des großen böhmisch-mährisch-westschlesischen Urgebirgshorstes und umfaßt auch das ganze nördliche Oberösterreich und nordwestliche Niederösterreich bis über die Donauenge von Grein hinaus, wo sich dann, in meridionaler Richtung über das niederösterreichische Waldviertel streichend, die vielfach wechselnden Gesteine der krystallinischen Schieferhülle anschließen.

---

[1] Um festzustellen, ob das Wasser radioaktive Substanz selbst gelöst enthält, wurden einige Liter des Wassers von der Quelle beim Teich einige Minuten abgekocht und dann in verschlossenen Flaschen 24 Tage stehen gelassen.

Bei der Untersuchung war keine Emanation nachzuweisen.

Das von Tannbach am 10. August 1908 nach Steinhof (Pitztal) versandte Wasser zeigte am 14. August 18·2 und am 9. September 4 Mache-Einheiten.

[2] Bau und Bild Österreichs. I. Teil: Die böhmische Masse. Wien 1903, Tempsky. Vgl. II. und III. Abschnitt.

Innerhalb dieses weiten Granitgebietes treten nur an wenigen Stellen Reste der krystallinischen Schieferhülle auf. Teile derselben finden sich z. B. als Gneisschollen an den Rändern der Gallneukirchen-Lungitzer Tertiärmulde (im Gusental), also erst in so großer Entfernung von unserem Gebiet, daß sie für den Zirkulationsbereich der dortigen Quellwässer nicht mehr in Betracht kommen.

Immerhin können aber kleinere Schollenrelikte von Gneis dem Granit lokal aufgelagert oder in demselben eingeschlossen sein, wie ein mitvorkommendes Belegstück aus den Tannbacher Feldern beweist. Der geologische Charakter aller Quellen in dem Gebiet zwischen Guttau und Kefermarkt wird aber nach dem Gesagten, wie ein Blick auf jede geologische Karte lehrt, derjenige spezifischer Granitwässer sein.

Die Mehrzahl der von Prof. Bamberger an Ort und Stelle (Tannbach) gesammelten Gesteinsproben gehört dem von C. Peters bei seiner ersten Beschreibung der oberösterreichischen Granite[1] als »Var. *a*, Granit von unregelmäßiger Struktur« bezeichneten Hauptgesteine des genannten Granitstockes an. Es ist ein durchwegs grobkörniger Biotitgranit, der indessen in der Korngröße seiner Bestandteile — namentlich der Feldspate — ziemlich stark wechselt und in allen Proben durch die vorhandenen großen Orthoklaskrystalle und -zwillinge die bekannte porphyrartige Struktur aufweist.

Die makroskopische Charakteristik stimmt vollständig mit dem schon von Peters gegebenen Befund[2] überein; nur wäre zu bemerken, daß hornblendeführende Varietäten in den vorhandenen Probestücken fehlen. Bei mikroskopischer Durchsicht stellt sich die Zusammensetzung des grobkörnigen Granits approximativ, wie folgt, heraus:

Quarz	zirka 25%	des Volumens
Orthoklas, Oligoklas (Feldspate)	» 65%	» »
Biotit	» 10%	» »

[1] Jahrb. der k. k. Geol. Reichsanst., 1852, 4. Heft, p. 75.

[2] Ebenda, 1853, 2. Heft, p. 14 und 15 des Separatabdruckes.

Accessoria: Apatit, Eisenerze; Zirkon, Rutil, die beiden ersteren in Mengen von kaum $1\%_0$, letztere unter $1\%_{00}$.

Das Hauptgestein ist somit für Granite relativ reich an Biotit, der den ausschließlichen Glimmerbestandteil bildet, da Muscovit nur sekundär in den Feldspaten in äußerst geringer Menge vorkommt. Zumeist an den Biotit gebunden ist der für die gegenständlichen Untersuchungen besonders wichtige Erzgehalt des Gesteins. Die Eisenerze sind entweder opak, dann unregelmäßig begrenzt und zum Teile in der Art entwickelt, wie sie sonst bei Graniten dem Ilmenit (Titaneisen) zugeschrieben wird, oder in hexagonaler Blättchenform, teils opak (Ilmenit), teils rot durchscheinend (Eisenglanz). Das Mitvorkommen von Magnetit konnte an pulverisiertem und geschlämmtem, beziehungsweise in dem am meisten radioaktiven, zentrifugierten Schwermaterial durch magnetische Sonderung und durch leichte Löslichkeit in HCl sichergestellt werden. Das Vorhandensein von Kiesen wird durch den chemischen Nachweis von Cu (Spur) in obigem Material wahrscheinlich.

Die optische Vermessung mehrerer Dünnschliffe ergab an totalem Erzgehalt 1·4—5·2, im Mittel 3 Volumpromille.

Der zweite Granittypus Peters', jener der »klein- bis feinkörnigen« Granite, ist in der allgemein bekannten Ausbildungsweise der in mehr oder weniger mächtigen Gängen und Stöcken innerhalb der grobkörnigen Granite auftretenden »Pflastergranite« vertreten.

Hier scheinen es nach den vorliegenden wenigen Stücken feinkörnige Ganggranite von geringer Mächtigkeit zu sein, welche im obgenannten grobkörnigen Biotitgranit aufsetzen. Eines der Stücke zeigt ein solches Gangtrumm von nur 2 bis 3 *cm* Mächtigkeit. Zwei Proben liegen aus der Gegend von St. Oswald vor; sie sind feinkörniger als etwa der Mauthausener Pflastergranit und haben deutliche Anklänge einer Parallelstruktur durch die Neigung der Biotitblättchen, sich den Gangflächen parallel zu stellen. Petrographisch können diese Proben als feinkörnige Mikroklin-Oligoklas-Granitite bezeichnet werden, die unter dem Mikroskop häufig die granophyrische Durchwachsung von Mikroklin und Quarz zeigen.

Akzessorien wie beim grobkörnigen Granit, doch sind diese Ganggranite ärmer an Erz (Titaneisen), ebenso an Biotit als ersterer.

Auch die dritte Varietät der Peters'schen Granittypen, glimmerarmer Pegmatit, findet sich in dem Aufsammlungsmaterial in einzelnen Proben in der bekannten sehr grobkörnigen Ausbildungsform vor, wie sie in allen Granitgebieten beobachtet wird.

Es bleibt noch zu erwähnen, daß ein Stück der Aufsammlungen Prof. Bamberger's auch die Gegenwart von Gneis im Guttauer Quellrayon nachweist. Es ist der in der Schieferhülle weitverbreitete feinkörnige Biotitgneis, welcher sich in einem Dünnschliff aus dem vorliegenden Stücke als stark flaseriger, biotitreicher Sillimanitgneis erwies. Der mikroskopisch erkennbare Erzgehalt dieses Gesteins ist fast Null.«

Zur Bestimmung der Aktivität des Mühlviertler grobkörnigen Granits[1] wurde der von C. Engler und H. Sieveking für feste Stoffe angegebene Apparat[2] verwendet und sei gleich bemerkt, daß die unten angegebenen Zahlen natürlich nicht Anspruch auf völlige Genauigkeit erheben können. Doch dürften sie für die Vergleichung der Aktivität der verschiedenen Gesteine und deren Komponenten doch immerhin brauchbar sein.

In den folgenden Tabellen sind für verschiedene Proben die Aktivitätszahlen, welche sich auf 125 *g* Substanz und eine Stunde Beobachtungszeit unter Berücksichtigung des Normalverlustes erstrecken, zusammengestellt:

Mühlviertler grobkörniger Granit 31·6 bis 53·0	Mühlviertler feinkörniger Granit 4·3—17·0
Grobkörniger Pegmatit 5·3	Verwitterter Granit aus der Sandgrube bei Schloß Tannbach 3·5 bis 8·6
Dunkler fetter Letten aufliegend auf zersetztem Granit, aus der Nähe von Schloß Tannbach 127—162	Aufgelockerter Granitgrus aus Tannbach 31·3

[1] Das spezifische Gewicht des grobkörnigen Mühlviertler Granites beträgt 2·591.

[2] Zeitschrift für anorganische Chemie, *53* (1907), 8.

Da das Radium nicht gleichmäßig in den Gesteinen verteilt zu sein scheint, wurde nach der Methode von R. J. Strutt[1] versucht, eine mechanische Trennung der Komponenten des Granits unter Zuhilfenahme von Bromoform (spez. Gew. 2·9) vorzunehmen.

Der mit einer Mahlmühle und durch Siebe höchst fein verteilte Mühlviertler grobkörnige Granit wurde in Eprouvetten mit Bromoform übergossen und das Ganze gut durchgeschüttelt.

Nach kurzer Zeit schied sich am Boden der Proberöhre ein dunkles, fast schwarzes Pulver (Fraktion *A* Glimmer und Erze) ab, während an der Oberfläche der Flüssigkeit eine heller gefärbte Fraktion *B* (Quarz und Feldspathe) zu bemerken war.

Damit diese Fraktionierung rascher vor sich gehe, wurden die mit dem Granitpulver und Bromoform beschickten Eprouvetten in einer Zentrifugalmaschine rotieren gelassen. Diese Methode hat sich sehr gut bewährt und konnten in kürzester Zeit reichliche Mengen der zwei Fraktionen gewonnen werden.

Die Quantität[2] der Fraktion *A* betrug zirka 9%.

Die Aktivitätszahlen dieser beiden Schlämmprodukte lassen erkennen, daß die Aktivität des grobkörnigen Granits zum größten Teile durch die eingesprengten Minerale (Glimmer und Erze) bedingt ist.

Über die Resultate der weiteren Untersuchung dieser zwei Fraktionen wird in einer späteren Mitteilung berichtet werden.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Rittmeister v. Polzer-Hoditz, der mich bei den Versuchen auf Schloß Tannbach aufs liebenswürdigste unterstützte, den verbindlichsten Dank auszusprechen.

---

[1] Proc. Royal Soc. London, 78, Serie *A*, p. 150 bis 153.

[2] R. J. Strutt, l. c., verwendete 65 *g* Granit zur mechanischen Trennung; von diesen sanken 7·5 *g* zu Boden und diese besaßen mehr als die Hälfte der gesamten Radioaktivität des ganzen Materials.

Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität einiger Quellen des Semmeringgebietes

von

Max Bamberger.

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1908.)

In ganz ähnlicher Weise wie vor kurzem eine größere Anzahl von Mineralquellen Tirols[1] in bezug auf ihre Radioaktivität untersucht wurden, wurde die Prüfung einiger Quellen des Semmerings auf ihren Emanationsgehalt vorgenommen.

Die Füllung der Proben konnte nicht direkt am Quellursprung bewerkstelligt werden, sondern erfolgte in den Quellschächten, wobei auf die möglichst blasenfreie Entnahme des Wassers gesehen wurde. Nur der »Johannesbrunnen« war am Ursprung direkt zugänglich.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate, die bei der Untersuchung der Quellen[2] ermittelt wurden.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *29* (1908), 317.

[2] H. Mache und St. Meyer untersuchten die Radioaktivität einiger Quellen der südlichen Wiener Thermenlinie und fanden die Aktivität des Johannesbades zu Baden zu 4·54 Macheeinheiten (Monatshefte für Chemie, *26* [1905], 894).

Örtlichkeit	Datum der Bestimmung	Nähere Angabe des Ortes der Entnahme des Wassers und Bezeichnung der Quelle	Temperatur in Celsiusgraden	Gestein	Potentialabfall in Volt minus Normalverlust pro Liter und Stunde	Macheinheiten $i \times 10^3$
Semmering	1908 23. IV.	Rauschquelle (in der Nähe des Südbahnhotels)	5·0	Semmeringkalk	21·6	0·28
»	29. VI.		5·0	»	9·3	0·12
»	29. VI.	Braschquelle (in der Nähe des Südbahnhotels)	5·0	»	67·0	0·86
»	24. IV.	Gemeinde- oder untere Ochnerquelle	2·0	—	84·5	1·1
»	24. IV.	Obere Ochnerquelle der Südbahn	4·0	Quarzphyllit (sericitisch)	174·3	2·2
»	29. VI.	» » » »	5·5		312·0	4·0
»	29. VI.	Obere Ochnerquelle,[1] Ursprung (Johannesbrunn)	5·0		242·7	3·1
»	24. IV.	Holzapfelwaldquelle	2·0		398·0	5·1
»	29. VI.	»	5·0		377·0	4·8
»	23. IV.	Wasser der Holzapfelwaldquelle aus dem Brunnenhaus in der Nähe des Südbahnhotels	2·0	—	72·6	0·9
»	29. VI.		7·0	—	95·0	1·2
»	24. IV.	Meiereiquelle	6·0	Semmeringkalk	89·4	1·1
»	24. IV.	Liechtensteinquelle	6·0	»	89·4	1·1

Semmering (Thalhof)	28. VI.	Schacht *A* (ober dem Jagdhaus) I. Quelle	5·5	Quarzphyllit (sericitisch)	656·2	8·4
		Schacht *A* (ober dem Jagdhaus) II. Quelle	6·0		148·7	2·0
» »	28. VI.	Schacht *B* (ober dem Jagdhaus)	7·0		129·2	1·7
» »	28. VI.	Schacht *C* (ober dem Jagdhaus) I. Quelle	6·0		147·3	1·9
		Schacht *C* (ober dem Jagdhaus) II. Quelle	6·0		110·5	1·4
» »	25. IV.	Schacht *D* (Fürstenbrunnenquelle)[2]	4·0	Quarzphyllit mit dunklem Glimmer	366·4	4·7
» »	28. VI.	» *D* »	6·0		439·4	5·6
» »	25. IV.	» *D* (Talhofquelle)[3]	3·5		158·3	2·0
» »	28. VI.	» *D* »	6·0		123·2	1·6
Semmering	26. IV.	Hauptreservoir[4] beim Südbahnhotel	2·0	—	83·2	1·0
»	25. IV.	Eisenquelle im inneren Adlitzgraben	6·0	Semmeringkalk	64·0	0·82
Semmering (Maria-Schutz)	27. IV.	Quelle hinter dem Altar der Kirche	5·0	Unter den Schuttmassen Semmeringkalk	37·5	0·5
	27. IV.	Warme Quelle unter der Myrtenbrücke	9·0	Semmeringkalk	96·7	1·2
	27. IV.	Quelle bei der Myrtenbrücke	5·0	»	45·0	0·6

[1] Die obere Ochnerquelle wird gebildet aus dem »Johannesbrunn« und einigen anderen nicht mehr zugänglichen Quellen.

[2, 3] Die Wässer von den Schächten *A, B, C* vereinigen sich in dem Schacht *D* und bilden dort die Fürstenbrunnen- und Talhofquelle.

[4] In das Hauptreservoir fließen die obere Ochner-, sowie die Holzapfelwaldquelle.

Es ist nicht ohne Interesse, hervorzuheben, daß die aus Quarzphyllit stammenden Wässer größere Aktivität zeigen, was ja schon bei der Untersuchung der Quellen des Bades Froy[1] im Villnöstal beobachtet wurde. Die aus Kalk kommenden Quellen besitzen nur eine sehr geringe Aktivität.

Es wurde versucht, den sehr fein gepulverten Quarzphyllit durch Bromoform[2] in seine Komponenten zu zerlegen. Nach dem Schütteln und Zentrifugieren des Pulvers mit genannter Substanz schied sich am Boden der Eprouvette ein schweres schwarzes glimmeriges Schlämmprodukt[3] ab, das sich leicht von der darüber befindlichen Fraktion trennen ließ.

Nachdem die Ausbeute an der erstgenannten Substanz eine sehr geringe ist und daher größere Mengen von Phyllit zur Gewinnung derselben aufgearbeitet werden müssen, werden die Aktivitätszahlen für die beiden Fraktionen in einer späteren Publikation mitgeteilt werden.

Die Aktivitätszahl für den Quarzphyllit, berechnet auf 125 *g* Substanz und eine Stunde Beobachtungszeit unter Berücksichtigung des Normalverlustes, ergab den Wert 14·9.

Herrn Hofrat Dr. F. Toula, der die große Güte hatte, mir einiges über die geologischen Verhältnisse des Semmeringgebietes mitzuteilen, sowie Herrn Dr. R. Ender, Kurarzt des Südbahnhotels Semmering, dem ich die Anregung zu dieser Untersuchung verdanke, sage ich den verbindlichsten Dank.

---

[1] Die Magenquelle in Froy hat 51 Macheeinheiten (Monatshefte für Chemie, *29* [1908], 317).

[2] R. J. Strutt, Proc. Royal Soc. London, 78, Serie *A*, p. 150 bis 153.

[3] Die Ausbeute an abschlämmbarer Substanz beträgt zirka 1·3 Prozent.

Über die Einwirkung von Radium- und Röntgenstrahlen auf die Farben der Edelsteine

von

C. Doelter,

k. M. k. Akad.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1908.)

Die Frage, welche Bestandteile die Edelsteine färben, ist, obgleich in vielen Arbeiten behandelt, noch immer eine in den meisten Fällen ungelöste. Wenn auch die Literatur über diesen Gegenstand eine übergroße ist, so ist doch der einzig richtige Weg, der des Experimentes und der analytischen Untersuchung, noch nicht häufig betreten worden. Unter den einschlägigen Arbeiten erwähne ich die von Kraatz-Koschlau und Wöhler, Nabl, Forster, Spezia.

Der analytische Weg ist mit großen Schwierigeiten verknüpft, die Menge des Farbstoffes ist eben meistens eine so geringfügige, daß quantitative Analysen nicht möglich sind. Bei der chemischen Analyse werden mitunter auch Stoffe gefunden, die im Mineral nicht vorhanden sind, sondern durch die Reagentien und Gefäße während der Operation des Zerkleinerns, Aufschließens, Lösens etc. hineingeführt werden. Dann hat man auch Einschlüsse, die nicht das Färbemittel sind, z. B. Kohlenwasserstoffe gefunden und diese ohneweiters für das Färbemittel angesehen. Auf diesen Fehler hat Weinschenk[1] aufmerksam gemacht. Der richtigste Weg ist zwar immer der der Spektralanalyse, aber man muß sich ver-

[1] Zeitschrift für anorgan. Chemie, 1902; Tscherm. Mineralog. Mitteilungen, *19* (1900), 149.

gewissern, daß nicht während der genannten Operationen Stoffe, die nicht das Färbemittel bilden, hineinkommen. Schon das Zerkleinern der harten Edelsteine mit einem Stahlmörser ist eine Fehlerquelle, und da es sich oft um kleinste Mengen handelt, müssen ideal reine Reagentien genommen werden, was wieder eine große Schwierigkeit bildet, selbstverständlich müssen auch große Mengen verarbeitet werden, was wieder ebensolche Mengen von Säuren, Aufschlußmitteln verlangt.

Ich habe daher eine indirekte Methode angewandt, indem mit bestimmten Reagentien eine Anzahl von Borax- und Silikatgläsern von derselben Farbe wie die zu untersuchenden Edelsteine hergestellt wurden und diese der Einwirkung von Gasen, Sauerstoff, Stickstoff, Ammoniak, Chlor, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Leuchtgas, Schwefeldampf gleichzeitig mit den betreffenden Edelsteinen unterworfen worden. Da aber die Permeabilität derselben erst bei Erhitzung beginnt, so ist es notwendig, dieselben zu erhitzen, was in manchen Fällen einen Übelstand bildet.

Solche Versuche hatte ich bereits 1893 begonnen, doch waren die Resultate keine besonders günstigen. Die Arbeiten wurden jetzt in meinem Laboratorium von stud. W. Hermann wieder aufgenommen und hat er hübsche Resultate erzielt, über die an anderer Stelle berichtet werden soll.

In Verbindung damit sollen Beobachtungen, welche durch Radium- und Röntgenstrahlen erzielt werden, laufen, die aber für sich allein nicht zum Ziele führen.

Es war naheliegend, den großen Radiumvorrat der kaiserl. Akademie der Wissenschaften zu Färbungen von Edelsteinen zu benützen.

Es wurde dabei so vorgegangen, daß die in Seidenpapier eingewickelten Steine um eines der Radiumpräparate, und zwar um eines, welches 1 *g* reines Radiumchlorid enthielt, herumgewickelt wurden. Das Ganze lag in der Radiumkassette, welche im ganzen fast 3 *g* Radiumchlorid enthält, durch einige Wochen, einzelne durch fast 2 Monate.

Andrerseits glaubte ich auch, mit Röntgenstrahlen einige Versuche machen zu müssen, um zu sehen, wie sich diese im Vergleich zu Radium verhalten.

Bei allen Versuchen wurden ungeschliffene Mineralien, deren Provenienz möglichst sicher war, und zwar Krystalle oder Krystallbruchstücke verwendet.

Für die Benützung eines Röntgenapparates bin ich Herrn Dr. Kaiser in Wien, Inhaber eines Röntgeninstitutes, zu Dank verpflichtet, ebenso Herrn Privatdozenten Dr. Haschek. Ferner habe ich für die Erlaubnis, die Radiumpräparate zu benützen, Herrn Prof. Dr. Fr. Exner und Prof. Dr. Schweidler zu danken und ebenso für seine Mithilfe Herrn Privatdozenten Dr. St. Meyer in Wien.

Die bisherigen Arbeiten über denselben Gegenstand will ich nun kurz besprechen.

Miethe und Berthelot haben zuerst Versuche über die Farbenänderung der Edelsteine unter der Einwirkung von Radiumbromid ausgeführt und Berthelot hat aus seinen Versuchen bei Amethyst auf die Gegenwart von Mangan geschlossen. Bordas hat mit kleinen Mengen von Radiumbromid Korundvarietäten behandelt und auch die Einwirkung von Kathodenstrahlen versucht.

Berthelot[1] konstatierte, daß entfärbter Amethyst unter der Einwirkung des Radiums wieder seine Farbe annimmt, was er auf die Oxydation des Manganitsalzes zurückführt. Ähnlich soll sich violetter Fluorit verhalten. Diese Wirkung tritt bei grünem Flußspat nicht auf und es soll diese nur bei manganhaltigen Substanzen auftreten. Es ist aber gleich zu bemerken, daß Mangan im Amethyst nicht sicher nachgewiesen ist und daß sowohl die Untersuchung von Nabl[2] als auch die in meinem Laboratorium vorgenommenen Versuche von Hermann nicht für die Gegenwart von Mangan sprechen.

Miethe[3] untersuchte mit 60 *mg* Radiumbromid besonders Diamant, Korund, Amethyst, Quarz, Topas, Turmalin. Farbloser Diamant wurde gelb, ein hellblauer Saphir von Ceylon wurde gelb, andere zeigen keine Veränderung, violette wurden graublau. Farbloser Topas wird hellgelb, rosa Topas von Mursinsk

---

[1] C. R., *143*, 477 (1906).

[2] Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. in Wien, *108*, 48 (1899).

[3] Annalen der Physik, *19*, 632 (1906).

wird gelb. Von Turmalinen wurde nur ein farbloser verändert. Bergkrystalle, Citrin werden grau, Rauchquarz wird braun. Er beobachtete auch Luminiszenz.

Dagegen teilt Berthelot[1] mit, daß Bergkrystall unter der Einwirkung von Radium farblos bleibt.

Bordas[2] färbte Saphir gelb und dasselbe erhielt er, als er durch 45 Minuten Saphir in unmittelbare Nähe einer Crookesschen Röhre brachte.

Bei meinen Untersuchungen sollte jedoch nicht nur das Endresultat, sondern auch die verschiedenen Stadien der Färbung konstatiert werden und es wurden bei der Untersuchung mit Radium die Steine öfters herausgenommen und dann wieder eingelegt, um die Farbenänderung gradatim zu verfolgen.

Die Farbenbestimmung. Da die gewöhnlichen Angaben über Farben wie lila, graublau, braungelb sehr unbestimmte sind, bediene ich mich schon seit sehr langer Zeit der Raddeschen Farbenskala zur Bestimmung der Farben der Edelsteine.[3] Dieselbe besteht aus 42 verschiedenen Farben, nämlich:

1. Zinnober, 2., 3. Übergänge zu Orange, 4. Orange, 5., 6. Übergänge zu Gelb, 7. Gelb, 8., 9. Übergänge zu Gelbgrün, 10. Gelbgrün, 11., 12. Übergänge zu Grasgrün, 13. Grasgrün, 14., 15. Übergänge zu Blaugrün, 16. Blaugrün, 17., 18. Übergänge zu Blau, 19. Blau, 20., 21. Übergänge zu Violett, 22. Violett, 23., 24. Übergänge zu Purpur, 25. Purpur, 26., 27. Übergänge zu Carmin, 28. Carmin, 29., 30. Übergänge zu Zinnober.

Die übrigen Farben sind braune und graue: 31. Neutralbraun, 32. Zinnoberbraun, 33. Braun, 34. Orangegrau, 35. Gelbgrau, 36. Gelbgrüngrau, 37. Grüngrau, 38. Blaßgrüngrau, 39. Blaßgrau. 40. Violettgrau, 41. Purpurgrau, 42. Carmingrau.

Jede dieser 42 Farben ist in Intensitätsstufen geteilt, von der stärksten dunkelsten *a*, bis zur schwächsten, welche sich dem Weiß nähert *v*; es bedeutet 5^s gelb von der Intensität der 18. Stufe, also ein helles Gelb. Ich habe in einigen Fällen die Farbenveränderung so dargestellt, daß die Farben als Abszissen,

---

[1] C. R., *133* und *135*.

[2] C. R., *145* (1907).

[3] C. Doelter, Edelsteinkunde. Leipzig 1893.

die Intensität der Farbe als Ordinate aufgetragen werden und die Veränderung durch Pfeile ersichtlich wird (siehe die Figur).

Versuche mit Röntgenstrahlen.

Versuch I.

Dauer 45 Minuten. Der Untersuchung wurden unterzogen: Cerglas, Titanglas, Manganglas, Chromglas, ferner von Mineralien: Diamant, Saphir, Rubin, grüngelber Korund, Zirkon, Spinell, Turmalin, Almandin, Topas, Hiddenit, Amethyst, Rauchquarz.

Die Resultate waren folgende:

1. Die Borax-Gläser blieben unverändert.

Diamant, graubraun, unverändert.
Diamant, grau, unverändert.
Diamant, braun, erhält einen kleinen Stich ins Violette, von 24° wird er ganz wenig purpur 33°.
Korund, gelb, unverändert.
Korund, grau, etwas heller.
Korund, grüngelb, unverändert.
Rubin 25^t, wird in 25^q also heller. Ein zweiter Rubin 24^l bleibt unverändert.
Saphir 19^d, unverändert.
Turmalin, farblos, bekommt einen zarten Stich in Lila.
Turmalin, dunkelgrün, 37^c, unverändert.
Spinell, rosa (Balaisrubin), 25^m, unverändert.
Zirkon, grün, unverändert.
Amethyst, t^{22}, unverändert.
Aquamarin, blaugrün, 18^r, wird etwas mehr bläulich, 17^n.
Kuntzit, unverändert.
Hiddenit Nr. 1 von der Nuance 15^m wird zu 16^n.
Hiddenit Nr. 2 von der Färbung 13^s wird zu 14° umgewandelt.
Bergkrystall, farblos, unverändert.
Topas, farblos, ist etwas gelblich geworden, 27^n.
Gelber Topas Nr. 1, Brasilien, wird von 4^t zu 4^n.
Gelber Topas Nr. 2, Brasilien, wird von 5^l zu 4^q.

Was die Fundorte anbelangt, so waren die Diamanten vom Kap, Kimberley, die Korunde, Saphire von Ceylon, der Rubin

vom Ural, der Hiddenit von Stony Point, farbloser Topas von Brasilien, Bergkrystall vom Gotthard, Amethyst von Schemnitz, Zirkon von Ceylon, Aquamarin vom Ural, Almandin von Ceylon, Turmalin von Brasilien, Aquamarin von Kalifornien, grüner Turmalin von Brasilien.

Überblicken wir das Resultat dieses ersten Versuches, so haben wir der kurzen Einwirkung entsprechend nur minimale oder keine Einwirkung.

Unverändert blieben die Gläser, Quarz, Amethyst, graue Diamanten, grüner, gelber Korund, Saphir, Rubin, fast unverändert Kuntzit, Spinell.

Unbedeutend verändert sind die Topase, farbloser Turmalin, etwas mehr Hiddenit und Aquamarin.

Versuch II.

Die Steine wurden durch 15 Stunden mit Röntgenstrahlen beleuchtet, und zwar 9 Stunden mit einer harten Röhre und 6 Stunden mit einer weichen.

Es kamen zur Anwendung: Fluorit, violett, von Derbyshire, blauer Saphir von Ceylon, gelber Korund von Ceylon. Rubin von Ceylon, Diamant, braun, von Kimberley, Diamant, gelb, von Kimberley, rosa Spinell von Ceylon, Hyazinth von ebenda, farbloser Topas (sogenannter Wassertropfen, pingos d'agoa) von Brasilien, weingelber Topas von Brasilien, blaßgelber Topas vom Schneckenstein, farbloser Turmalin von Elba, grüner Turmalin von Brasilien, rosafarbener Lithiumturmalin von Maine (Amerika), Hiddenit von Stony Point, Aquamarin vom Ural, Goldberyll von Pisek, Pyrop von Böhmen, Kuntzit von Amerika.

Ferner wurden gleichzeitig folgende Boraxgläser mitexponiert: Manganglas nelkenbraun, Chromoxydglas grün, Cerglas farblos, Titanglas farblos, wie bei Versuch I.

Auch hier waren die Veränderungen keine bedeutenden, wie aus folgender Übersicht hervorgeht.

Diamant I, 34^h wird zu 34^n, also etwas in violettgrau.
Diamant II, 33^r wird zu 34^t, etwas heller.
Diamant III, 41^n, unverändert.

Saphir, 18^p wird zu 19° bis 19^p, kaum verändert.

Fluorit, 21^m wird etwas dunkler 21^l, aber die Veränderung ist eine ganz minimale.

Rubin, welcher etwas violetten Stich zeigt, verliert diesen und wird reiner rot. Die Änderung ist aus 24^n zu 26^n, also merklich.

Korund, gelb, ist nahezu unverändert; die beiden Nuancen 35^s und 35^t sind zu wenig voneinander verschieden, als daß von einer Änderung gesprochen werden könnte.

Hyazinth ist etwas heller geworden von 33^m zu 30^p.

Rosa Spinell, 25°, unverändert.

Topas vom Schneckenstein ist kaum verändert; die beiden beobachteten 4^t und 4^u sind zu wenig verschieden, daß man dies als Änderung betrachten könnte.

Topas, weingelb, aus Brasilien, ist mehr orange geworden; indem die zwei Nuancen 4^p und 5^t doch genügend verschieden sind, ist also die Farbe von gelb zu orange geworden.

Topas, farblos, ist zu 27^t bis 27^u geworden, also immerhin deutlich orange.

Hiddenit I wird von 16^n zu 15^m, also etwas mehr reingrün.

Hiddenit II wird von 13^q zu 14^q, also ebenfalls mehr reingrün; der gelblichgrüne Ton wird demnach zu einem grünen.

Kuntzit bleibt unverändert.

Turmalin, lithiumhaltig, pfirsichblütenfarben, bleibt unverändert.

Turmalin, farblos, hat einen allerdings nur minimalen Stich in Lila bekommen.

Turmalin, dunkelgrün, ist unverändert.

Aquamarin, 17^q, ist etwas blässer, aber auch deutlich blaulicher geworden und zeigt 18^s.

Goldberyll, 35^z, wird zu 5^r, also stärker reingelb.

Pyrop wird von 1^h zu 26^m, ist also heller geworden und mehr gelblich.

Was die Boraxgläser anbelangt, so waren die Änderungen gering:

Titanglas ist etwas trübgrau geworden.

Chromgrünglas ward etwas gelblicher.
Cerglas ist schwach gelb geworden.
Manganglas wird zu 25^z mehr grau.

Versuch III.

Es wurde eine weiche Röhre des physikalischen Institutes der Wiener Universität verwendet, welche im ganzen durch 32 Stunden in Tätigkeit war, doch war gewöhnlich die ununterbrochene Expositionszeit nur 3 bis 4 Stunden, da es nicht möglich war, den Apparat anhaltend länger laufen zu lassen.

Es wurden die früher exponierten Mineralien wieder angewandt, und zwar die folgenden: Diamant Kimberley, weingelber Topas von Brasilien, hellgelber Topas vom Schneckenstein, pfirsichblütenfarbener Lithiumturmalin von Kalifornien, Fluorit von Derbyshire, Kuntzit, die erwähnten Hiddenite, Pyrop von Böhmen, Aquamarin von Kalifornien.

Neu exponiert wurden: Diamant, schwefelgelb, von Kimberley, Saphir von Ceylon, Rubin von Ceylon, Amethyst von Schemnitz, Rauchquarz vom Gotthard, Beryll und Hyazinth von Ceylon, Chromalaun (künstlich).

Diamant I, schwefelgelb, 8^n unverändert.

Diamant II, braun, der bei dem vorigen Versuch in 34^t umgewandelt worden war, wird zu 40^t, etwas violettgrau.

Diamant III, der aus dem vorigen Versuch mit der Farbe 34^n hervorgegangen, wird zu 32^l, also doch mehr violett.

Rauchtopas wird von 34^t in 32^t, also mehr zinnobergrau.

Goldberyll, 5^r, wie wir ihn aus dem Versuch II erhalten, wird zu 6^r, also etwas mehr ins Weingelbe.

Flußspat, violett, bleibt unverändert.

Saphir von Ceylon verändert sich von 18^m zu 19^p, also mehr ins Blaugrüne, ein zweiter Stein ist nur eine Spur blässer geworden.

Pyrop hat einen allerdings nur wenig merklichen Stich ins Gelbe erhalten.

Turmalin, rosa, ist unverändert.

Turmalin, farblos, bekommt einen leisen Stich ins Violett, etwas stärker als bei Versuch II.

Die früher behandelten Hiddenite wurden I von 13^q zu 13^p, also kaum verändert, II von 15^m zu 14^n verändert, d. h. etwas mehr reingrün.

Rubin von Ceylon ist etwas dunkler geworden, von 27^p zu 26^m und mehr gegen Purpur neigend.

Hyazinth, 2^p wird zu 4^m, mehr orange.

Amethyst unverändert.

Kuntzit, fast farblos mit Violettstich, wird etwas mehr grau, nämlich von 21^n zu 20^t.

Aquamarin. Dieser wurde im vorigen Versuch zu 18^s und bei dem dritten Versuch zu 17^s, also ohne Änderung der Färbungsintensität mehr reinblau.

Topas von Brasilien wird von 3^n zu 4^p etwas stärker gelb.

Topas vom Schneckenstein, hellgelb, wird von 4^t zu 5^t, also mehr orangegelb.

Topas, farblos, nimmt die Färbung 2^t, also orange an.

Chromalaun bleibt unverändert.

Im ganzen ist die Einwirkung, entsprechend der längeren Dauer, etwas stärker geworden, doch sind die Veränderungen, etwa mit Ausnahme von Topas, im ganzen nicht bedeutende.

Was nun die Einwirkung der Röntgenstrahlen auf die Boraxgläser anbelangt, so war sie hier etwas beträchtlicher als bei dem früheren Versuche:

Thoroxydglas unverändert.

Yttriumglas unverändert.

Titanglas etwas grau geworden.

Ceroxydulglas. Der Stich ins Gelbliche ist etwas stärker geworden, 7^n.

Chromgrünglas, von 11^q in 10^p verwandelt, also mehr gelbgrün.

Manganoxydglas, von 22^p in 24^q umgewandelt, mehr violett.

Versuche mit Radium.

Versuch I.

Angewandt wurden Hyazinth von Ceylon, Smaragd vom Habachtal, Turmalin von Brasilien, Fluorit von Derbyshire,

Aquamarin von Kalifornien, Pyrop von Böhmen, Amethyst von Schemnitz, zwei Topase von Brasilien, Rubin von Ceylon, zwei Diamanten von Kimberley (Kap), Rosenquarz von Zwiesel, Rauchtopas vom Gotthard, Hiddenit von Stony Point, Saphir von Ceylon.

Von diesen waren Aquamarin, Diamant (braun), Hiddenit bereits bei den Röntgenversuchen versucht worden.

Von Borgläsern wurden genommen: grünes Chromglas, nelkenbraunes Manganglas, weißgelbliches Cerglas, farbloses Titanoxydglas, titanstickstoffhaltiges Boraxglas, violettbraun.

Nach einer Expositionszeit vom 14. Mai, 1 Uhr bis 28. Mai, 12 Uhr ergab sich folgendes:

Smaragd wird von 16^n nur sehr wenig verändert nach 16°.

Fluorit, 21^k, wird zu 22^l, eine Spur mehr ins Violette, aber sonst nicht verändert.

Aquamarin, 18^r, ist etwas wenig zu 17^s verändert, mehr blaugrün.

Rubin, 24^l, ist etwas nach Purpur verändert und zeigt 25^m, ist also auch unbedeutend heller.

Rauchtopas ist stärker bräunlich 33° geworden; der ursprüngliche war nur schwach gefärbt 33^q.

Saphir, 19°, ist weniger blau zu 19^q.

Hiddenit, 14^r bis 14^s, wird 12^q, etwas gelblicher.

Rosenquarz, 24^t, wird zu 23^s, also dunkelvioletter.

Pyrop, 29^c, zeigt 30^n, ist also gelblicher geworden.

Amethyst, 22^n, ist kaum verändert.

Topas wird von 3^r zu 3°, also intensiver gelb gefärbt.

Topas, farblos, wird orange 27^n.

Turmalin, dunkelgrün bis schwarzgrün, ist etwas heller geworden, doch ist der Unterschied sehr gering.

Diamant, gelb, 7^t ist zu 6^n geworden, also einen Stich ins Orange.

Diamant, braun, 34^t wird etwas grau 33°.

Von den Boraxgläsern hat sich bedeutend verändert: Manganglas mehr schwärzlichbraun, Chromglas gelblichgrau, wenig Cerglas, das etwas gelber geworden ist, genau

wie bei dem Röntgenversuch. Unverändert blieb Titanoxydglas, Yttriumglas; Titanstickstoffglas ist etwas heller geworden.

Versuch II.

Es wurden dieselben Steine wie bei dem ersten Radiumversuch wieder exponiert, und zwar vom 2. Juni bis 17. Juni und einige neue dazugelegt.

Behandelt wurden die bereits bei Versuch II exponierten, nämlich:

A. Saphir von Ceylon, Rubin von Ceylon, Hiddenit von Stony Point, drei Diamanten von Kimberley, gelb und braun, Saphir, Amethyst von Schemnitz, Fluorit von Derbyshire, Aquamarin vom Ural.

Noch nicht exponiert waren folgende:

B. Lichtblaue Saphire von Ceylon, künstlicher Rubin, von Frémy hergestellt, farbloser Topas von Brasilien, Kuntzit, Pyrop von Böhmen, Hyazinth von Ceylon, Chromalaun.

Die Resultate sind:

Wenig verändert wurden:

Hyazinthe, 2^i in 2^h.
Fluorit ist unverändert.
Pyrop, 30^n, ist etwas gelblicher geworden.
Amethyst ist etwas dunkler geworden und wandelt sich von 22^n in 22^l um, also unbedeutend.
Rubin, 25^m, ist nicht weiter verändert.
Diamant, gelb, 6^u wird zu 7^t, ist also im ganzen mehr reingelb geworden und eine Nuance gelber, doch ist der Unterschied sehr gering.
Diamant, braun, 33° wird zu 34^i, mehr gegen Orangegrau.
Smaragd, 16°, wird eine Nuance blässer; die Farbenqualität blieb gleich.
Künstlicher Rubin unverändert.
Ein kleiner dunkler Saphir von Ceylon unverändert.
Hiddenit ist wenig verändert; von 12^q aus dem früheren Versuch ist er 12° bis 13° geworden, also etwas wenig dunkler.

Stark verändert sind folgende:

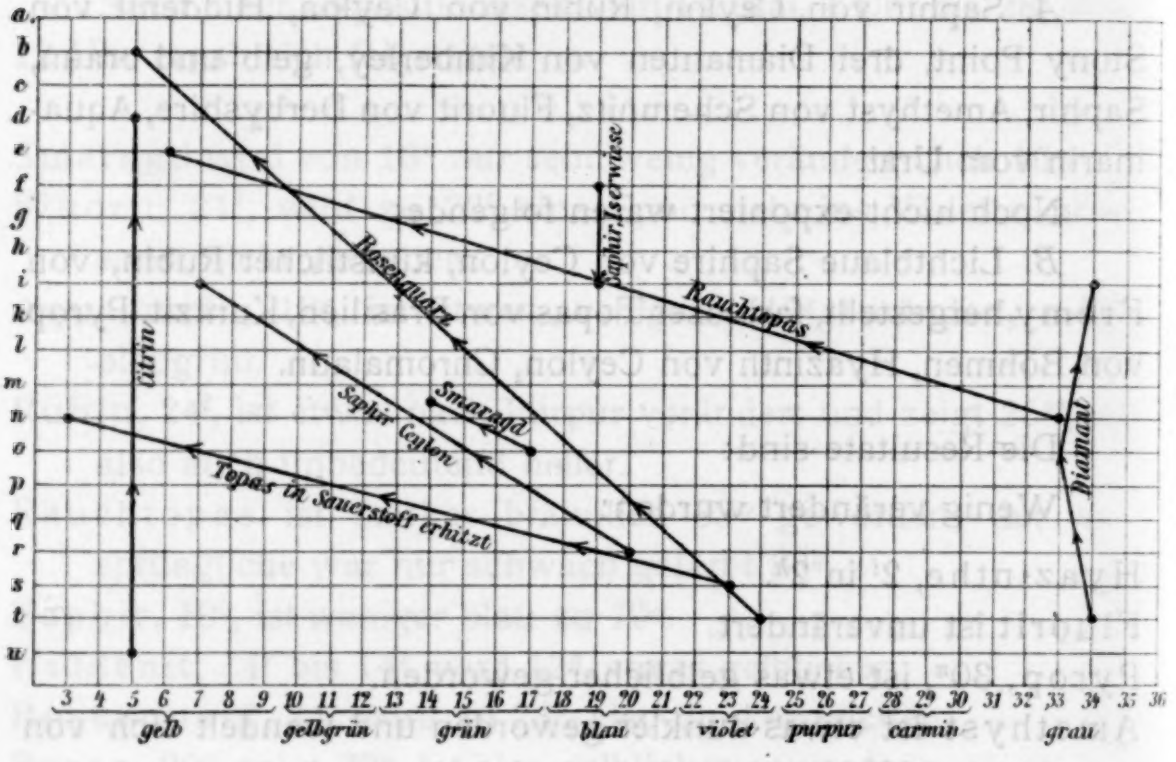
Heller Saphir (neu) von Ceylon, 20^r wird zu 7^i, also stark bräunlichgelb.

Dunkelblauer Saphir, 19^n von Ceylon wird braungelb.

Topas, 3^p wird zu 2^p, also nicht intensiver in der Farbe, aber mehr zinnober.

Topas (neu), farblos, wird zu 4° orangegelb.

Rosenquarz, 23^s wird schwarzbraun 5^b.



Rauchtopas, 33^u, ebenfalls schwarzbraun.

Aquamarin, 17^r, wird mehr bläulich.

Die Textfigur zeigt graphisch die Veränderungen einiger Edelsteine; die Abszissen sind die verschiedenen Farbennuancen, die Ordinate zeigt die Farbenintensität von der stärksten *a* bis zur schwächsten *u*.

Von Gläsern wird:

Titanoxydboraxglas grau, von farblos zu 31^s.

Cerglas war gelblich geworden, blieb unverändert.

Manganglas trübe und mehr graubraun.

Chromalaunkrystall, dunkel rotviolett, wird zu einem violetten Pulver umgewandelt.

Chromoxydboraxglas wird schmutzigbraun und bedeckt sich manchmal mit einem weißen Überzug.

Versuch III.

Topas wird nach Versuchen von W. Hermann im Stickstoffstrom bei Rotglut stark rosa gefärbt, ebenso durch Ammoniak, Salmiak, wie er auch im Sauerstoffstrom leicht rosa bis lila wird. Ein weingelber brasilianischer Topas, welcher durch Sauerstoff auf diese Weise lila gefärbt worden war, hatte die Farbe 23^s angenommen und wurde durch 48 Stunden der erwähnten Menge von 1 *g* Radiumchlorid ausgesetzt; er war sehr stark goldgelb gefärbt worden, und zwar war die Farbenintensität viel größer geworden und zeigte die Nuance 2° bis 3^n, an verschiedenen Stellen aber etwas verschieden. Der Unterschied ist also ein sehr großer, da er von 23^s zu 2° bis 3^n umgewandelt ist.

Ebenso war ein geglühter Amethyst stark verändert:

Amethyst. Durch stärkeres Erhitzen im Sauerstoffstrom vollkommen entfärbter Amethyst, der ein weißes milchiges Aussehen hatte, wurde nach 48 Stunden Radiumeinwirkung ganz unverändert gefunden. Nach weiteren 7 Tagen, vom 17. Juni, 4 Uhr bis 24. Juni, 4 Uhr war dieser Amethyst jedoch violett geworden, obgleich er sein milchiges Aussehen durch die vielen kleinen Sprünge, die beim Erhitzen entstanden waren, beibehalten hatte. Zu bemerken ist dabei, daß Amethyst durch Radium eine merkliche Veränderung nicht erleidet, insbesondere wird dunkler Amethyst nicht weiter verändert, was schon von Miethe beobachtet wurde.

Versuch IV.

Folgende Steine wurden nochmals vom 17. Juni, 1 Uhr bis 30. Juni, 4 Uhr exponiert: Hyazinth, Hiddenit, Fluorit, Aquamarin, Rauchquarz, Rosenquarz, Topas gelb, Topas farblos, Amethyst, Smaragd, Rubin, künstlicher Rubin, Diamant braun, Diamant gelb. Alle diese Steine waren schon bis 17. Juni

exponiert gewesen und waren nun weiter bis 30. Juni im Radiumkasten gelegen.

Keine weitere Veränderung mehr zeigen Flußspat und Amethyst, Pyrop, gelber Diamant, Hiddenit; sie behielten die frühere Färbung, die sie am 17. Juni hatten; dasselbe gilt für künstlichen Rubin, Aquamarin.

Weitere Veränderungen erlitten:

Rosenquarz, der nun schwarzbraun wird.
Rauchtopas, der dunkelbraun 6^b wird.
Topas wird von 2^p zu 1°, also mehr zinnober.
Smaragd wird von 17° zu 15^m, also mehr grün.
Saphir wird von 7^i zu 8^l, etwas grünlichgelb.
Rubin wird von 26^m zu 27^r, also mehr reincarmin.
Hyazinth wird von 2^i zu 2^g, also dunkler.

Am 17. Juni wurden neu eingelegt:

1. Grüngrauer Zirkon von Ceylon;
2. blaugrüner Zirkon von Ceylon;
3. eine Turmalinplatte mit einem rosa Kern, einer äußeren grünen Zone und einer mittleren farblosen, ferner
4. ein Chromoxydglas, aus 50% Glas und 50% Chromoxyd bestehend.

Hiervon war am 30. Juni 1. mehr grau geworden, 2. war von 17^k zu 18^q geworden, also mehr blau und heller. Bei 3. war der rosa Kern unverändert, die äußere grüne Schicht war etwas dunkler geworden von 16^p zu 16^m; am bemerkenswertesten war aber, daß die mittlere farblose Schicht grünlich geworden war 15^q, wahrscheinlich liegt hier eine Diffusion im festen Zustand infolge Radiumeinwirkung vor.

Hierbei ist zu bemerken, daß Miethe bei einem farblosen Turmalin, der an einem Ende grün gefärbt war, schon nach 2 Tagen eine starke grüne Färbung erhielt, trotzdem er nur 60 *mg* Radiumbromid zur Verfügung hatte, während bei meinem Versuch nach 13 Tagen die farblose Schicht nur sehr wenig grün war. Ich erkläre dies dadurch, daß dann wahrscheinlich auch die rosa Färbung infolge der Diffusion aus dem rosa Kern in der farblosen Schicht sich geltend machte und zum Teil die

grüne Färbung neutralisierte. Der sattgrüne Rand und der rosa Kern selbst wurden kaum weiter verändert. Daß dunkelgrüner Turmalin wenig verändert wird, wurde an anderer Stelle erwähnt.

Vom 19. bis 30. Juni exponiert blieben: dunkelblauer Saphir von der Iserwiese, rosa Flußspat vom St. Gotthard, violblauer Apatit von Auburn (Maine), blaßgelber Citrin von Südamerika, violetter Kalkspat von Joplin (Missouri), rosa Spinell (Balais) von Ceylon, dunkelroter Rubin vom Ural.

Es zeigten sich folgende Veränderungen:

Apatit von Auburn wird von 21^n zu 21^q, also mehr violett und viel heller.

Flußspat vom St. Gotthard, rosa 30^s bis 30^t, wird zu 29^q, mehr purpurfarbig und stärker gefärbt.

Ein violetter Calcit von Missouri, 22^r bis 22^s, wird mehr purpur und dunkler, 23^q, dabei aber etwas trübe.

Der dunkelblaue Saphir von der Iserwiese, 19^f, wird heller zu 19^i.

Roter Rubin vom Ural, 25^q, wird zu 25^m, also heller.

Citrin wird vom 23. bis 30. Juni von 5^u zu 5^d, also schwärzlichbraun.

Die Resultate waren für die Steine, die vom 17. bis 28. Mai, dann vom 2. bis 30. Juni exponiert waren, folgende:

Hyazinth wird von 2^i bis 2^h zu 2^f bis 2^g, also mehr dunkelbraun.

Hiddenit ist bis 17. Juni zu 14^q geworden und bis 28. Juni 14^s, also etwas heller geworden.

Aquamarin ist vom 17. Mai bis 30. Juni von 18^r bis 17^s verändert, also heller geworden und mehr grünlichblau.

Rosenquarz ist schwarzbraun geworden.

Rauchtopas, der sehr licht war, wird braunschwarz von 33^n zu 6^e.

Topas wird von 2^p zu 1°, also mehr zinnober und gleichzeitig dunkler.

Versuch V.

Smaragd wird vom 17. bis 30. Juni mehr grün, von 17° zu 14^m bis 15^n.

Amethyst ist unverändert.

Rubin von Ceylon wurde im ganzen vom 14. bis 28. Mai und dann vom 2. bis 30. Juni exponiert. Das Resultat war geringfügig, da er schließlich zu 28^i, mehr carminrot wurde, gegen die ursprüngliche Färbung 24^i am 17. Mai; er ist also weniger violett.

Künstlicher Rubin war unverändert (17. bis 30. Juni).

Gelber Diamant war schließlich eine Spur intensiver gelb geworden, von 7^l bis 7^s, trotzdem er durch die ganze Zeit exponiert war.

Brauner Diamant ist schließlich zu 34^{i-l} gefärbt und war ursprünglich 34^l, dann 33°, 34^i, bis er endlich im ganzen dunkler geworden ist.

Von Gläsern wurde das Chromoxydboraxglas nach wenigen Tagen dunkelgrau, nach 14 Tagen gelbbraun, nach 29 Tagen schwärzlichbraun; es dunkelte dann noch etwas nach. Die mikroskopische Untersuchung ergab keine Ausscheidung.

Chromoxydsilikatglas war nur durch 6 Tage exponiert gewesen; es wurde schwach dunkler.

Eisentitanglas, mit Borax erhalten, wird von 22^q schließlich 22^k, also dunkler.

Titanstickstoffglas wird mehr rosa von 42^q zu 32^p.

Manganoxydboraxglas wird graubraun, während es früher nelkenbraun war.

Versuch VI.

Erhitzen der durch Radium gefärbten Körper im Sauerstoffstrom.

Die durch Radium schwarzbraun gefärbten Steine Citrin, Rauchtopas, Rosenquarz sowie ein stark orangegelb gefärbter (früher hellgelber) Topas und schwarzbraunes Chromoxydboraxglas wurden durch zirka eine halbe Stunde bei etwa 300

bis 350° im Sauerstoffstrom erhitzt. Bei allen verschwand die durch Radium hervorgebrachte Färbung.

Citrin und Rauchquarz wurden farblos, Rosenquarz bekommt seine ursprüngliche Rosenfarbe wieder, das Chromglas wird wie vorher wieder grün, der Topas wird hellgelb, fast farblos, mit unregelmäßig verteilten, orangegelben Flecken, Amethyst wird nach wie vor entfärbt. Durch Erhitzen im Sauerstoffstrom entfärbter Rauchtopas wird, nachdem er 8 Tage lang dem Radium exponiert war, wieder braun, und zwar fast genau wie früher im natürlichen Zustand.

Sauerstoff wirkt auf Citrin, Rauchtopas und Rosenquarz ganz entgegengesetzt, indem bei gelinder Erhitzung im Sauerstoffstrom, wie wir gesehen haben, Rosenquarz wieder seine ursprüngliche Farbe, die er vor der Radiumexposition hatte, annimmt, während die beiden anderen, durch Radium schwarzbraun gefärbten Steine wieder farblos werden.

Bei Amethyst kann man durch Radium die durch schwaches Glühen im Sauerstoffstrom vertriebene Amethystfarbe wieder herstellen und umgekehrt die durch Radium erhaltene Farbe durch Sauerstoff wieder zum Verschwinden bringen.

Man kann also beliebig, je nach der Einwirkung von Radium oder Sauerstoff, diese Farbe hervorbringen und wieder verschwinden lassen.

Erhitzen von durch Radium veränderten Steinen im Stickstoffstrom.

Die Erhitzung wurde nur auf 260° getrieben. Es wurden untersucht: Smaragd, Diamant, Citrin, Rauchtopas, gelb gewordener Saphir, künstlicher Rubin, dann Manganoxydboraxglas.

Die Veränderungen waren folgende:

Diamant, gelb, unverändert.
Diamant, braunviolett, geht von 41^g in 42^i über, wird also heller und mehr violett.
Smaragd geht von 15° in 15^m, wird also etwas dunkler.
Citrin, 35^t, wird farblos.

Rauchtopas, 33^d wird zu 33^s, also viel heller, aber nicht farblos.

Saphir, gelb, 7^i wird 20^m, er wird also wieder bläulich wie im natürlichen Zustand, doch war er hier etwas heller gewesen, 20^q.

Künstlicher Rubin wird heller von 25° zu 25^q.

Manganoxydboraxglas wird von 34^m zu 34^p, etwas heller.

Demnach nimmt nur Saphir und etwa Smaragd nahezu die frühere, unter dem Einfluß des Radiums erhaltene Farbe wieder an und kommt zur ursprünglichen Farbe zurück, während Diamant gelb unverändert bleibt und Diamant braun etwas mehr violett wird. Citrin reagiert umgekehrt wie bei Radium, ebenso Rauchtopas, künstlicher Rubin.

Zu bemerken wäre noch, daß ich einen Saphir von der Iserwiese und einen Smaragd vom Habachtal durch eine halbe Stunde lang in einem Porzellantiegel bei heller Rotglut erhitzte und dabei keine Veränderung erhielt.

Veränderung des Chromoxydboraxglases durch Radium.

Während der Versuchsdauer wurden durch verschiedene Zeit ein Boraxglas, mit einigen Prozenten Chromoxyd schön grün gefärbt, exponiert. Je nach der Dauer des Versuches wird dasselbe zuerst dunkelgrüngelb, dann gelbbraun, schließlich dunkelbraun. Bei einigen Stücken, die länger exponiert waren (Versuch I und II), bildete sich eine weiße schimmelartige Haut auf dem Boraxglas, die später weiter untersucht werden wird.

Die ursprüngliche Farbe des Chromboraxglases war grün, schließlich erhielt ich 4^e braungelb. Sehr merkwürdig war es nun, daß das dunkelbraungelb gefärbte Glas durch gelindes Erwärmen (200°) im Sauerstoffstrom vollkommen seine frühere grüne Farbe annimmt. Sauerstoff wirkt hier also genau entgegengesetzt wie Radium.

Verhalten des Chromalauns.

Der dunkelrotviolette Chromalaun zerfällt unter der Einwirkung des Radiums, trotzdem Krystalle von mehreren Millimetern Durchmesser genommen worden waren, vollständig zu

einem hellila Pulver. Erhitzt man dieses Pulver zu 160 bis 170°, so wird es grün, aber auch die ursprünglichen Krystalle von Chromalaun verhalten sich so bei dieser Temperatur.

Von dem veränderten Chromalaun führte Herr Dr. Himmelbauer eine Wasserbestimmung aus, aus welcher sich ein sehr bedeutender Wasserverlust ergab. Der Wassergehalt des veränderten Chromalauns betrug nur noch 24·2.

Verhalten des Kuntzits.

Herr Dr. St. Meyer hatte zu meinen Steinen noch eine größere Platte von Kuntzit hinzugefügt. Nach 20 Tagen war dieser grüngelb gefärbt, so wie der gleichzeitig eingelegte Hiddenit. Spodumen farblos bis grau, Hiddenit grasgrün bis grüngelb und Kuntzit blaßlila gehören derselben Mineralspezies, dem Lithiumaugit $LiAlSi_2O_6$, an und unterscheiden sich nur durch die Farbe.

Es ist nun von Interesse, zu ersehen, daß Kuntzit durch Radiumbestrahlung die Farbe des Hiddenits annimmt. Während jedoch Kuntzit vor und auch nach der Radiumbestrahlung Luminiszens zeigt, ist dies bei Hiddenit nicht zu beobachten.

Resultate.

Röntgenstrahlen und Radiumstrahlen wirken gleichmäßig auf die Farben. Ein Vergleich bezüglich der Wirksamkeit läßt sich nicht ziehen, da ja die Expositionsdauer der Röntgenstrahlen immer nur eine kurze war. Es konnten daher mit Röntgenstrahlen nur erzielt werden: schwache Orangefärbung farbloser Topase, stärkere Färbungsintensität von weingelben Topasen, Blässerwerden des Aquamarins, schwache Violettfärbung brauner Diamanten, Hellerwerden von Saphir; der Hiddenit wird ebenfalls verändert, farbloser Turmalin bekommt einen Stich in Lila.

Von Edelsteinen blieben bei der Einwirkung des Radiums unverändert: rosa Lithiumturmalin.

Äußerst geringfügig war die Änderung von violettem Flußspat, gelbem Diamant, der eher etwas gelber wird.

Amethyst bleibt nahezu unverändert, ebenso künstlicher Rubin.

Dunkelolivengrüner Turmalin hellt sich nur wenig auf.

Etwas stärker verändern sich einzelne blaue Saphire, die heller wurden, sowohl Ceyloner als auch solche von der Iserwiese. Rubin verliert seinen violetten Stich.

Aquamarin verliert seine blaugrüne Farbe und geht in ein reines helles Blau über.

Braune Diamanten werden etwas schwach violett.

Hiddenit verliert den gelben Stich; er wird mehr rein grasgrün.

Smaragd wird mehr rein grün.

Pyrop wird heller und erhält einen Stich ins Gelbe.

Hyazinth wird braunviolett.

Apatit wird mehr lila, violetter Calcit wird dunkler und trübe.

Blaugrüner Zirkon wird mehr bläulich.

Grüngrauer Zirkon wird etwas mehr grau.

Sehr starke Veränderungen zeigen:

Blauer Saphir von Ceylon wird goldgelb bis braungelb, fast farbloser Saphir wird gelb; daß aber andere Saphire wieder nur wenig verändert werden, wurde bemerkt.

Sehr starke Änderung zeigen Citrin, Rauchtopas und Rosenquarz, und zwar werden diese gleichmäßig braun bis schwarzbraun.

Farblose Topase werden stark orange, ebenso gelbe Topase. Violetter Topas wird orangegelb und intensiver gefärbt.

Kuntzit nimmt die Farbe des Hiddenits an.

Krystalle von Chromalaun zerfallen in lichtviolettes Pulver.

Von Gläsern waren Titanoxydboraxglas wenig grau geworden, Ceroxyd unbedeutend gelb, dagegen chromoxydhaltiges Boraxglas stark schmutzigbraun, manganhältiges graubraun, Titaneisenglas etwas violetter.

Vergleich des Radiums mit den Röntgenstrahlen.

Da ja die Röntgenstrahlen in den Radiumstrahlen als β-Strahlen enthalten sind, so wird die Wirkung beider in bezug auf die Hervorbringung einer bestimmten Färbung oder deren Änderung dieselbe sein; doch können die quantitativen Unterschiede verschieden sein. Es läßt sich nun ein Vergleich

deshalb nicht geben, weil sich ja nur die Resultate der hier angewendeten Röntgenapparate mit jenen des andrerseits verwendeten Gramm Radiumchlorid vergleichen lassen, aber zwischen der Menge der von 1 *g* Radiumchlorid emittierten Strahlen und der aus dem Röntgenapparat entsendeten sich kein Vergleich machen läßt.

Dann darf auch nicht vergessen werden, daß die Expositionszeit bei dem Röntgenapparat nach Stunden zählt, bei der Radiumexposition nach Tagen und Wochen. Immerhin zeigte ein gelber Topas nach Einwirkung von Radium durch 48 Stunden eine ungleich stärkere Wirkung als durch zirka 35 Stunden Röntgenstrahlen. Ebenso war die Wirkung des Radiums auf bläulichen Saphir eine viel intensivere als die gleichzeitige Wirkung von Röntgenstrahlen. Miethe[1] gelang es sogar, in 2 Stunden einen Saphir durch 60 *mg* Radiumbromid gelb zu färben, doch verhalten sich durchaus nicht alle Saphire so.

Nur in den Fällen, wo die Einwirkung von Radium während mehrerer Tage nur geringe Resultate brachte, scheinen dieselben geringen auch von den Röntgenstrahlen in wenigen Stunden zustande zu kommen. So intensive Veränderungen wie die von Topas und Saphir kommen aber durch Röntgenstrahlen mit den hier angewendeten Apparaten überhaupt nicht zustande.

Jedenfalls scheint aber die Schnelligkeit der Einwirkung der Radiumstrahlen von der Menge des angewendeten Radiums abzuhängen.

Was die Röntgenstrahlen anbelangt, so hängt ihre Wirkung von der angewendeten Röhre sehr ab, namentlich ob eine harte oder weiche gebraucht wird, wie ja auch die Durchlässigkeit der Mineralien für Röntgenstrahlen sehr von der Verwendung verschiedener Apparate abhängt.

Die chemische Natur der Edelsteinfärbemittel.

Welches sind nun die Schlüsse, welche wir auf die Natur des Farbstoffes ziehen können, und worin besteht die Wirkung des Radiums?

---

[1] L. c.

Aus der Einwirkung von Radium allein lassen sich Schlüsse nicht ziehen. Man kann dies nur durch Vergleich der Einwirkung auf Mineralien und chemisch bekannte Gläser und durch Vergleich der Einwirkung des Radiums mit jener der Gase. Daß die Einwirkung der Gase auf die Edelsteinfarben bei gewöhnlicher Temperatur nicht vor sich geht, ist dem Umstand zuzuschreiben, daß diese nicht permeabel sind bei niederer Temperatur; erst beim Erhitzen bis zirka 200 und 300° scheint die Permeabilität einzutreten. Beim Radium sind jedoch die betreffenden Körper auch bei niederster Temperatur permeabel.

Das letzte Wort in der Frage der Edelsteinfarben wird aber doch die spektralanalytische Untersuchung haben.

Ich möchte hier der Behauptung entgegentreten, daß stets Erhitzung allein die Veränderung der Edelsteinfarben hervorbringt. Nicht die Temperatursteigerung bringt die Veränderungen hervor, sondern die Gase; denn nach meinen wie nach den zahlreichen Versuchen von W. Hermann ist die Änderung in verschiedenen Gasen eine ganz verschiedene. Die Erhitzung ist in weitaus den meisten Fällen nur nötig, um die Steine permeabel zu machen.

Vor allem ist aber hervorzuheben, daß die Einwirkung von Gasen, wie Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, bei gleichzeitiger Erhitzung der Steine zumeist, wie die Versuche des Herrn stud. Hermann, die demnächst veröffentlicht werden sollen, beweisen, doch eine viel intensivere als die von Radium ist. Aber es entstehen dabei zumeist andere Farbenwirkungen als bei Röntgen- und Radiumstrahlung und nur in wenigen Fällen ist sie eine gleichmäßige. Insbesondere tritt bei Einwirkung von Sauerstoff nicht die Färbung auf, die mit Radium erzielt wurde. Wir sahen bei manchen das Gegenteil, aber vereinzelt, z. B. bei Saphir und Topas, ist dies auch beim Erhitzen im Stickstoffstrom der Fall.

Man könnte allerdings der Ansicht sein, daß, wenn durch Radium veränderte Steine erhitzt werden, die Farbenänderung wieder verschwinden muß, ohne Rücksicht darauf, ob diese Mineralien in Sauerstoff, Stickstoff oder einem anderen Gase

erhitzt werden, andrerseits lassen sich aber die meisten Veränderungen auch ohne Radium mit jenen Gasen allein erzielen, wovon nur das Dunklerwerden der beiden Quarzvarietäten eine Ausnahme macht. Bei diesen speziell spielt vielleicht die Temperaturerhöhung allein eine Hauptrolle, indem es nicht ausgeschlossen ist, daß der Stoff, welcher durch Radium braun gefärbt wird, verjagt wird beim Erhitzen, oder es tritt Ionisation ein, die nur mit Radium erreichbar ist.

Die Farben des Amethyst, Rauchtopas, Citrin und Rosenquarz.

Zwischen den Farben dieser Quarzvarietäten, die sich ja nur durch die Farbe unterscheiden und sonst ident sind (bis auf den mitunter etwas verschiedenen Krystallhabitus des Amethyst), existiert insofern ein Zusammenhang, als alle vier beim Erhitzen in Gasen sich gleich verhalten; in Sauerstoff werden sie gleichmäßig entfärbt. Nabl[1] fand spektralanalytisch im Amethyst Eisen, während man früher die Färbung der genannten Schmucksteine organischen Substanzen zuschrieb. Kraatz-Koschlau fand auch im Rauchtopas Kohlenwasserstoffe, was aber, wie Weinschenk bemerkt, noch nicht beweist, daß die in demselben enthaltenen Kohlenwasserstoffe die Färbemittel sind; sie dürften ebensogut als Einschlüsse vorkommen.

Durch Radium war Amethyst nicht wesentlich verändert, ebensowenig wie durch Röntgenstrahlen, während er durch Glühen in den verschiedensten Gasen, wie stud. W. Hermann zeigte, entfärbt oder auch gelb wird und bei hoher Temperatur, dunkler Rotglut, zahlreiche feine Risse bekommt und das Aussehen eines Milchopals annimmt.

Dagegen verhalten sich Rosenquarz, Rauchtopas und Citrin bei Radiumbestrahlung qualitativ gleich, quantitativ insofern verschieden, als Rauchtopas die stärkste Färbung, braunschwarz, annimmt; dann folgt Rosenquarz, schließlich Citrin.

Es wurde die Ansicht aufgestellt, daß Rhodaneisen im Amethyst vorhanden sei; mancher rot schimmernde Amethyst

---

[1] Min.-petr. Mitt., Bd. 19.

erinnert auch an eine Färbung, wie sie eine etwas konzentrierte Lösung von Rhodaneisen zeigt, doch ist in letzterem das Violette nicht vorhanden. Sehr verdünnte Lösungen von Rhodaneisen in Wasser zeigen eine bräunliche Färbung wie der Rauchtopas und bei noch größerer Verdünnung (fünf Tropfen in 500 cm^3 etwa) entsteht eine an Citrin erinnernde gelbe Färbung mit einem Stich ins Orangefarbene.

Aber das sind nur Analogien und bei Amethyst ist der Farbenunterschied gegen die Lösung doch ein beträchtlicher. W. Hermann erhielt im Stickstoffstrom beim Glühen von Amethyst die Citrinfärbung.

Andrerseits ist nicht recht einzusehen, warum beim Erwärmen entfärbter Amethyst, wenn er nur Rhodaneisen enthält, sich wieder durch Radium violett färben sollte; indessen ist es nicht ausgeschlossen, daß auch Rhodaneisen vorhanden sein kann, vielleicht neben einem anderen Farbstoff.

Eine sehr alte Hypothese ist die, daß Amethyst durch Mangan, und zwar durch ein mangansaures Salz gefärbt ist; aber dann wäre das Fehlen des Mangans bei der spektralanalytischen Untersuchung nicht erklärlich. Auch bei den Versuchen von Hermann verhielten sich Mangangläser anders, ebenso wie bei der Einwirkung des Radiums. Berthelot[1] hat neuerdings diese Hypothese wieder aufgestellt, aber seine Schlüsse sind anfechtbar. Wenn Lösungen von einzelnen Mangansalzen sich ähnlich verhalten, so ist der Schluß auf die festen Lösungen (falls solche vorliegen, was noch sehr zweifelhaft ist) nicht gestattet.

Was das Färbungsmittel des gelben Diamanten ist, welches allen Agenzien wiedersteht, läßt sich schwer sagen. Da es auch bei sehr hoher Temperatur nicht verschwindet, so ist keinesfalls organischer Farbstoff in ihm enthalten. Möglich wäre Eisen, auch Cer.

Saphir und Rubin.

In dieser Gruppe bringt die Untersuchung nicht viel Neues, da die Gelbfärbung blauer und weißer Saphire bereits durch

[1] L. c.

Miethe und Bordas bekannt wurde. Bemerkenswert ist aber das Resultat, daß sich die Saphire so verschieden verhalten, indem einzelne rasch gelb werden, andere erst durch lange Einwirkung blaßblau werden. Miethe meint, daß nur die Saphire von Birma unverändert blau bleiben. Dies scheint jedoch nicht der Fall zu sein, da auch Ceyloner Saphire sich so verhalten, wie auch die Saphire der Iserwiese, d. h. sie werden nur blässer. Der Schluß, den Bordas gezogen hat, daß alle blauen Saphire gelb werden, ist demnach nicht richtig. Es scheint also, daß bei Saphiren das Färbemittel nicht immer dasselbe ist; die schwarzblauen Saphire enthalten vielleicht noch einen zweiten färbenden Bestandteil, den die helleren Ceylonsaphire nicht haben.

Aber auch nicht allein Saphire von Birma werden nicht gelb, wie Miethe meint, sondern auch solche anderer Fundorte, darunter solche von Ceylon. Allerdings sind nicht alle Fundorte kontrollierbar, aber gerade die Ceyloner sind durch ihren Krystallhabitus leicht erkennbar.

Der Farbstoff des Rubins ist wahrscheinlich Chrom, doch ist die Möglichkeit, daß etwas Eisen außerdem vorhanden ist, nicht ausgeschlossen. Ebenso dürfte im gelben Korund Chrom wesentlichen Anteil an der Färbung haben, wie auch im grünen.

Was den Saphir anbelangt, so dürfte zwar Chrom auch vorhanden sein; es ist aber nicht unmöglich, daß außerdem noch ein zweiter Bestandteil an der Färbung teilnimmt.

Von technischem Interesse wäre es, wenn es sich durch weitere Versuche bestätigen würde, daß die natürlichen Rubine sich mehr unter der Einwirkung von Radiumstrahlen ändern wie die künstlichen, was für den Frémy'schen Rubin der Fall ist, weil dann ein Unterscheidungsmittel vorliegen würde; dagegen wird Frémy'scher Rubin im Stickstoffstrom heller.

Farbstoff des Topas.

Es ist kaum wahrscheinlich, daß die frühere Annahme, daß Topas organischen Farbstoff besitzt, richtig sei; jedenfalls ist, wie die Versuche mit Gasen und mit Radium zeigen, ein anorganischer Farbstoff vorhanden, der wohl auch im farblosen vorkommt. Vielleicht liegt hier der Fall vor (und auch für andere

Edelsteine, Saphir, Quarz, ist dies nicht unmöglich), daß zweierlei Stoffe vorliegen, ein in der Hitze verschwindender, vielleicht organischer, der durch den zweiten Farbebestandtell neutralisiert wird. Solche Neutralisation scheint durch die erwähnten Versuche Hermann's in einigen Fällen wahrscheinlich. Wird nämlich durch Erhitzen der organische Farbstoff entfernt, so bleibt dann die Farbe des zweiten anorganischen Färbungsmittels zurück.

Ich beabsichtige, diese Untersuchungen mit Radium fortzusetzen.

Zur Chemie der höheren Pilze.

II. Mitteilung: Polyporus igniarius Fr.

von

Dr. **Julius Zellner.**

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Oktober 1908.)

In einer im Vorjahre veröffentlichten Abhandlung[1] habe ich über die chemische Zusammensetzung des *Trametes suaveolens* Mitteilung gemacht. Seither habe ich mich mit dem chemischen Studium eines anderen Baumschmarotzers, und zwar des sehr häufig vorkommenden sogenannten unechten Feuerschwammes (*Polyporus igniarius* Fr.) beschäftigt und möchte über die erhaltenen Resultate in den folgenden Zeilen berichten.

Der genannte Pilz wurde besonders deshalb in Untersuchung genommen, weil er auf denselben Arten von Weidenbäumen (*Salix alba, fragilis, purpurea*) vorkommt wie *Trametes* und es von Interesse schien, die Analogien und Divergenzen in der chemischen Zusammensetzung zweier Pilze festzustellen, welche einander systematisch nahestehen und auf demselben Substrate leben.

Der Pilz wurde so wie seinerzeit *Trametes* in der Umgebung von Bielitz im Februar und März gesammelt. Die Zerkleinerung bietet hier wegen der fast holzartig festen Beschaffenheit des Materials größere Schwierigkeiten wie sonst. Dasselbe muß im frischen Zustande mit einem starken, scharfen Messer in kleine Stückchen geschnitten werden,

---

[1] Monatshefte, 1907, p. 1285.

welche man auf dem Wasserbade trocknet und noch warm in einer Mühle völlig zerkleinert. Für die Versuche bezüglich der Wirkungen der Fermente, für welche geringe Substanzmengen genügen, wurden die frischen Pilze mittels eines Reibeisens in hinreichend fein verteilten Zustand gebracht.

Der Wassergehalt der lebenden Pilze ist trotz der festen Beschaffenheit derselben ziemlich hoch und beträgt 70 bis 75%. Dragendorff[1] fand 58·4 bis 70%. Doch kann der Feuchtigkeitsgehalt bei anhaltender Trockenheit bis auf 32% herabgehen.

1. Mineralbestandteile. Der Aschengehalt des völlig getrockneten Materials wurde einmal zu 8·67%, das anderemal zu 7·85% gefunden, also weit höher wie bei *Trametes*. Doch muß bemerkt werden, daß Dragendorff[2] bei (wahrscheinlich) russischen Pilzen derselben Art bloß Aschenmengen von 4·16% und 4·27% konstatiert hat. Die zur Gewinnung der Asche bestimmten Pilze müssen übrigens vor der Verarbeitung sorgfältig an der Oberseite abgebürstet werden, da diese besonders bei größeren Individuen reichliche Mengen mineralischen Staubes aufweist. Die Analyse der Asche ergab folgende Resultate, wobei erwähnt sei, daß die Mehrzahl der Bestimmungen doppelt ausgeführt wurde:

K_2O	23·82%
Na_2O	0·87
MgO	6·67
CaO	23·93
$Fe_2O+Al_2O_3$	2·85
Cl	Spur
SO_3	19·91
S (als Sulfid)	0·42
P_2O_5	1·78
SiO_2 und in Salzsäure Unlösliches	2·29
CO_2	16·27
Freier C	0·46

[1] Chemische Untersuchung über einen an der *Betula alba* vorkommenden Pilz. Dissertation, Petersburg 1864, p. 30.

[2] L. c., p. 30.

Die Ähnlichkeit dieser Zahlen mit denjenigen der Aschenanalyse von *Trametes* ist auffällig: hier wie dort der hohe Gehalt an Kalk und Schwefelsäure, der niedrige Prozentsatz an Phosphorsäure und Chlor. Die Menge des letzteren betrug bei *Trametes* noch einige Zehntelprozente, hier liegt sie unter der Grenze der quantitativen Bestimmbarkeit. Der Kaligehalt ist ein für Pilzaschen normaler; er ist fast der gleiche wie bei *Trametes*. Dasselbe zeigt sich beim Magnesiagehalt. Eisen ist nur in minimaler Menge vorhanden, hingegen findet sich verhältnismäßig reichlich Tonerde vor.

Um beiläufige Anhaltspunkte zu gewinnen, in welcher Form diese Mineralsubstanzen im ursprünglichen Pilz vorhanden sind, wurden 9·17 *g* getrocknetes Pilzpulver (mit 8·20% Aschengehalt) mit kochendem Wasser erschöpft, die vereinigten Dekokte konzentriert und in einem Teile der Lösung die Schwefelsäure, im anderen Tonerde und Kalk bestimmt. Die Fällung der Schwefelsäure wurde direkt in der Lösung vorgenommen, damit nicht etwa durch Veraschung der organischen Stoffe gebildete Schwefelsäure das Ergebnis beeinträchtige, hingegen wurden die Basen in der Asche des Lösungsrückstandes bestimmt, da sich zeigte, daß die Anwesenheit der verschiedenen organischen Stoffe die Fällungen sehr behindert. Aus obiger Menge des Pilzpulvers wurden in Lösung erhalten:

Al_2O_3	0·0180 *g*
CaO	0·0295
SO_3	0·0837

Eisen läßt sich im wässerigen Auszuge nicht mit Sicherheit nachweisen; auffallend ist, daß fast die ganze Tonerde in wasserlöslicher Form im Pilz vorhanden ist, in welcher Verbindung konnte ich allerdings nicht konstatieren. Calciumsulfat findet sich reichlich, läßt sich aus dem wässerigen Auszuge beim Eindampfen krystallisiert abscheiden (siehe unten) und ist wohl sicher (wie bei *Trametes*) präformiert im Pilz enthalten. Die nicht an Calcium gebundene Schwefelsäure des Wasserextraktes liegt in Verbindung mit Kalium vor, welches

sich reichlich vorfindet und teilweise auch an organische Säuren gebunden ist.

Der Vergleich der Aschenanalysen von *Trametes* und *Polyporus* mit denen des Weidenholzes[1] ergibt beiläufige Übereinstimmung in den Werten für Kalk, Magnesia, Eisen, Tonerde und Kalium; hingegen ist der Gehalt der Weidenholzasche an Chlor merklich, an Phosphorsäure bedeutend höher, an Schwefelsäure hingegen viel geringer wie bei den Pilzaschen.

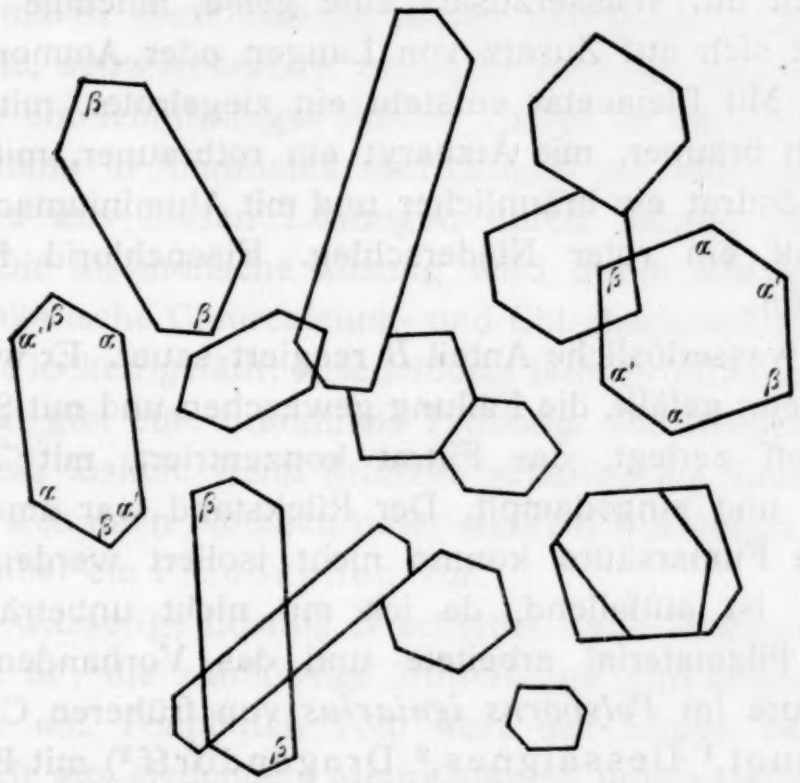
Die Menge der in den indifferenten Lösungsmitteln löslichen organischen Stoffe ist gering (so wie bei *Trametes*), Wasser und verdünnte Basen, welche größere Substanzmengen in Lösung bringen, wirken auf das Material chemisch ein. Lufttrockenes Pilzpulver (mit 8·30% Wassergehalt) gibt ab

an Petroläther	1·08%
» Äther.....	0·92
» 96prozentigen Alkohol	1·40
» Wasser.....	7·76
» 2prozentige Lauge	zirka 50%

2. Petrolätherauszug. Derselbe ist gelb bis braun gefärbt und erstarrt beim Erkalten unter Abscheidung von Krystallen. Dieselben werden abgesaugt, mit kaltem Petroläther gewaschen und auf Tonplatten getrocknet. Aus siedendem Petroläther umkrystallisiert, zeigen sie eine Schmelzlinie von 135 bis 145°, welche nach zweimaligem Umkrystallisieren unter Zusatz von Tierkohle auf 144 bis 149° rückt. Die Substanz ist schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Petroläther, reichlich in Äther und Chloroform. Aus diesen Solventien krystallisiert sie in feinen Nadeln, während sie sich aus Alkohol in sechsseitigen Blättchen abscheidet. Das Aussehen der Krystalle gleicht völlig dem der aus *Trametes* und aus dem Fliegenpilz gewonnenen ergosterinartigen Körper. Die vier stumpferen Winkel betragen im Mittel 126, die zwei

[1] Emil Wolff, Analysen von Pflanzenaschen, 1871, I. Bd., p. 123. Leider sind keine Aschenanalysen vom Stammholz und alter Rinde, welche für den Vergleich in erster Linie in Betracht kommen, angegeben.

spitzeren etwa 105°. Doch sind ziemlich große Abweichungen von diesen Werten bei verschiedenen Krystallen, ja sogar am selben Individuum zu bemerken. Es macht den Eindruck, als ob hier isomorphe Mischkrystalle vorliegen, denn die Krystallisation sieht ganz einheitlich aus. Nur die aus den Mutterlaugen gewonnenen Anteile zeigen Neigung, mehr langgestreckte Krystalle zu bilden (Schmelzlinie 143 bis 150°).



Mischkrystalle von Ergosterinen (Schmelzlinie 143 bis 150°), $\alpha = \alpha'$ (?) = 124 bis 128°, β = 105 bis 107°, Krystallsystem rhombisch oder monoklin (vgl. Monatshefte, 1905, p. 266).

Sicher liegt hier wie meist bei den Pilzen ein Gemisch von Ergosterinen vor, für deren Trennung das Material leider nicht ausreichte. Die Farbenreaktionen von Hesse-Salkowski und Liebermann-Burchard treten in typischer Weise ein.

Das Rohfett zeigt eine hohe Säurezahl (87·80). Es wurde verseift, die Seife zur Beseitigung von noch vorhandenen Ergosterinen mit Äther ausgeschüttelt und sodann mit Säure zerlegt. Die Fettsäuren sind dunkel gefärbt, ölig und enthalten nur sehr geringe Mengen fester Fettsäuren. Eine nähere Untersuchung wurde wegen Mangel an Material nicht durchgeführt.

3. Ätherextrakt. Der intensiv rotgelb gefärbte Rückstand der Ätherauskochungen wird mit Wasser behandelt, wobei der größere Teil (*A*) ungelöst bleibt, während eine geringere Menge Substanz (*B*) in Lösung geht. Der Teil *A* wird durch Auskochen mit Petroläther von noch vorhandenen Ergosterinen befreit und besteht hauptsächlich aus einem tief gelbroten, halbfesten Harz, welches in Methyl- und Äthylalkohol löslich ist. Die alkoholische Lösung reagiert schwach sauer, gibt auf Wasserzusatz eine gelbe, milchige Trübung und färbt sich auf Zusatz von Laugen oder Ammoniak tiefrotbraun. Mit Bleiacetat entsteht ein ziegelroter, mit Kupferacetat ein brauner, mit Ätzbaryt ein rotbrauner, mit Quecksilberoxydnitrat ein bräunlicher und mit Aluminiumacetat und Ammoniak ein roter Niederschlag. Eisenchlorid färbt tief dunkelgrün.

Der wasserlösliche Anteil *B* reagiert sauer. Er wurde mit Kupferacetat gefällt, die Fällung gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat konzentriert, mit Tierkohle gereinigt und eingedampft. Der Rückstand war amorph, die erwartete Fumarsäure konnte nicht isoliert werden. Dieser Umstand ist auffallend, da ich mit nicht unbeträchtlichen Mengen Pilzmaterial arbeitete und das Vorhandensein der Fumarsäure im *Polyporus igniarius* von früheren Chemikern (Braconnot,[1] Dessaignes,[2] Dragendorff[3]) mit Bestimmtheit angegeben wurde. Der letztgenannte Autor sagt allerdings, daß er nur Spuren von Fumarsäure erhalten konnte.

Das Vorhandensein der Fumarsäure ist wohl möglich, ja sogar wahrscheinlich, aber ihre Menge ist jedenfalls (wie bei *Trametes*) sehr gering. Vielleicht verhindern auch amorphe Begleitkörper die Krystallisation. Auch aus dem Filtrat von der Kupferacetatfällung konnte nach der Entkupferung und Konzentration nur ein amorpher, sauer reagierender Rückstand in kleiner Menge gewonnen werden, der keine charakterisierbaren Produkte ergab.

---

[1] Ann. de chimie, 79, p. 265, und 87, p. 249.

[2] Comptes rendus, 37, p. 782.

[3] L. c., p. 30.

4. Der Alkoholextrakt bildet eine dickliche gelbbraune Masse. Durch Behandlung mit warmem Wasser wird dieselbe in einen unlöslichen (*A*) und einen löslichen Anteil (*B*) getrennt. Der erstere bildet ein gelbbraunes Pulver, welches zur Reinigung gründlich mit Wasser gewaschen und hierauf mehrmals mit Äther extrahiert wird, wobei etwas Harz und krystallinische Verunreinigungen in Lösung gehen. Sodann wird der Körper in Alkohol gelöst und durch Wasserzusatz gefällt. In der Wärme ist diese Fällung harzig und bildet beim Erkalten glänzende, schwarzbraune, amorphe Krusten, kalt gefällt, ist der Stoff ein lehmfarbiges Pulver. Außer in Alkohol löst sich die Substanz in Ammoniak und Laugen mit rotbrauner Farbe und wird aus diesen Lösungen durch Säuren in Flocken gefällt. Die alkoholische Lösung wird durch Bleizucker und ammoniakalische Chlorcalcium- und Chlorbariumlösung in rotbraunen Flocken gefällt; Eisenchlorid färbt grünbraun, Kaliumbichromat gibt eine bräunliche Trübung. Der Körper ist auch in Eisessig löslich. Beim Erhitzen schmilzt die Substanz und zersetzt sich dann plötzlich unter starkem Aufblähen. Es liegt hier offenbar ein Phlobaphen vor.

Die wässerige Lösung *B* scheidet nach längerem Stehen Krystalle ab; die zähflüssige Mutterlauge wird abgesaugt, die Krystalle auf Tonplatten vom Rest des Sirups befreit und schließlich aus siedendem Methylalkohol umkrystallisiert. Der Körper bildet Nadeln, welche in Wasser leicht, in kaltem Alkohol schwer, in Äther gar nicht löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 166°. Der Körper ist nach allen Eigenschaften Mannit. Mykose konnte nicht aufgefunden werden. Dieser Umstand ist bemerkenswert, da *Trametes* nur Mykose und keinen Mannit enthält.[1] In der Mutterlauge von der Mannitkrystallisation findet sich reichlich Glukose, deren Anwesenheit durch die Reduktion der Fehling'schen Lösung und Bildung des Osazons nachgewiesen wurde.

Hier sei auch erwähnt, daß ein eisenbläuender Gerbstoff von Naumann[2] im *Polyporus igniarius* aufgefunden wurde,

[1] Siehe Zellner, Monatshefte, 1907, p. 1289; derselbe, Chemie der höheren Pilze, 1907, p. 99 ff.

[2] Über den Gerbstoff der Pilze. Dissertation, Dresden, 1895.

was ich bestätigen kann. Hingegen gelang es mir nicht, die Äpfelsäure zu isolieren, welche nach den Angaben von Bouillon-Lagrange, Braconnot und Dessaignes[1] im selben Pilz vorkommen soll.

5. In Wasser lösliche Stoffe. Die Menge dieser Stoffe ist nicht gering, doch weist die auffallende Dunkelfärbung des Pilzpulvers während der Wasserbehandlung darauf hin, daß bereits eine chemische Einwirkung erfolgt. Die rotbraunen, grünlich fluoreszierenden Auszüge liefern beim Eindampfen eine braune sulzartige Masse, aus der sich nach längerer Zeit Krystalle abscheiden. Durch Auflösen in salzsäurehaltigem Wasser und Fällung mit Alkohol lassen sie sich leicht reinigen und als Gips erkennen (siehe oben). Der übrige Extrakt zeigt ganz ähnliche Eigenschaften wie jene Körpergemische, welche auf gleiche Weise aus dem Fliegenpilz und *Trametes* erhalten worden waren; er besteht vorwiegend aus gummiartigen Kohlehydraten, deren Untersuchung mit Rücksicht auf frühere Erfahrungen nicht in Angriff genommen wurde, da eine Reindarstellung dieser Stoffe vorläufig kaum möglich sein dürfte.

Eiweißkörper sind im wasserlöslichen Zustande nur in minimaler Menge vorhanden und fallen beim Kochen der Lösung nach Säurezusatz in spärlichen Flocken aus.

Interessantere Resultate ergaben die Versuche, welche auf den Nachweis von Fermenten gerichtet waren.

Ein fettspaltendes Ferment ist zweifellos vorhanden. Wenn auch wahrscheinlich in Wasser unlöslich, sei es doch hier im Anschluß an die anderen Enzyme erwähnt. Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei früheren ähnlichen Experimenten.[2] Es wurden auf je 30 *g* Fett 15 *g* des lufttrockenen Pilzpulvers (mit etwa 10% Wassergehalt) ohne weiteren Wasserzusatz einwirken gelassen. Die Resultate enthält die folgende kleine Tabelle:

---

[1] Siehe Zellner, Die Chemie der höheren Pilze, 1907, p. 49.

[2] Monatshefte, 1906, p. 120.

	Rüböl		Olivenöl	
	Säurezahl zu Beginn des Versuches: 6·38, Verseifungszahl 175·1		Säurezahl zu Beginn des Versuches: 2·07, Verseifungszahl 193·0	
	Säurezahl	Prozente Fett gespalten	Säurezahl	Prozente Fett gespalten
Nach 3 Wochen	26·90	15·36	28·00	14·50
Nach 6 Wochen	39·51	22·56	43·96	22·77

Die fettspaltende Wirkung des Pilzpulvers ist nicht sehr kräftig und zeigt ähnliche Werte wie bei *Trametes*.

Zur Prüfung auf invertierende und diastatische Fermente wurden zunächst die in der folgenden Tabelle angeführten Versuche angestellt. Sämtliche Proben befanden sich in wohlverschlossenen Kölbchen, die Temperatur lag zwischen 16 und 18°, die Versuchsdauer betrug 3 Tage. Das Pilzpulver war bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft getrocknet worden und zeigte einen Feuchtigkeitsgehalt von 13·4%. Wegen der voluminösen Beschaffenheit desselben wurden für jeden Versuch bloß 5 *g* verwendet.

	Zusammensetzung der Probe	Kupfermenge, welche durch 25 cm^3 der Flüssigkeit aus 60 cm^3 Fehling'scher Lösung abgeschieden wurde
1	5 *g* lufttrockenes Pilzpulver, 100 cm^3 Wasser, 0·3 cm^3 $^1/_2$ n. Kalilauge, 5 cm^3 Petroläther	0·0387
2	Wie 1, aber noch außerdem 1 *g* Saccharose	0·0582
3	1 *g* Saccharose, 100 cm^3 Wasser, 5 cm^3 Petroläther	0
4	Wie 1, aber noch 1 *g* Lintner'sche Stärke	0·3441
5	1 *g* Lintner'sche Stärke, 100 *g* Wasser, 5 cm^3 Petroläther	Spur
6	5 *g* Pilzpulver, 100 cm^3 $^1/_4$ n. Salzsäure, 5 *g* Petroläther	0·0167

Der Petroläther diente als schwaches Desinfiziens, der kleine Laugenzusatz hatte den Zweck, die geringe, im Pilz vorhandene Säuremenge zu neutralisieren, um einer hydrolytischen Wirkung der letzteren vorzubeugen.

Aus diesen Zahlen geht folgendes hervor: eine merkliche Spaltung von Rohrzucker findet nicht statt, wie aus dem Vergleiche von Probe 1 und 2 hervorgeht, da nur etwa 4% der Saccharose invertiert worden sind, so daß die Anwesenheit eines invertierenden Fermentes kaum anzunehmen ist. Hingegen findet sich im Pilz ein kräftig wirkendes diastatisches Ferment, wie der Vergleich der Proben 4, 1 und 5 zeigt. Nach 3 Tagen ist ein großer Teil der angewandten Lintner'schen Stärke verzuckert worden; der Rest der letzteren ist aber durchaus nicht in unverändertem Zustande vorhanden, denn die Flüssigkeit gibt keine Jodreaktion mehr; die Stärke ist vielmehr vollkommen in Abbauprodukte verwandelt worden.

Nun wurden frische Pilze zerkleinert und mit dem zehnfachen Gewicht Wasser einen Tag lang bei Zimmertemperatur digeriert. 50 cm^3 der so erhaltenen weingelben Flüssigkeit wurden zu einer Lösung von 2 g Lintner'scher Stärke in 150 cm^3 Wasser zugefügt. Nach 6 Stunden war die Jodreaktion nicht mehr blau, sondern rot, nach 20 Stunden war überhaupt keine Jodreaktion zu erhalten. Auf native Kartoffelstärke (Kleisterlösung) war die Wirkung bei gleichen Versuchsbedingungen noch stärker. Nach 2 bis 3 Stunden trat an Stelle der Blaufärbung mit Jod eine weinrote, nach 8 Stunden eine rötlichgelbe Reaktion; gleichzeitig wurde die dickliche Lösung dünnflüssig und leicht filtrierbar; nach 20 Stunden verschwand die Jodreaktion völlig. In der Wärme (40°) geht der Prozeß viel rascher vor sich; die Blaufärbung mit Jodlösung tritt schon nach 30 Minuten nicht mehr ein. Aus diesen Versuchen geht hervor, daß ein kräftig wirkendes Ferment vorhanden ist, welches leicht in Wasser löslich ist.

Im sechsten der oben erwähnten Versuche war statt Wasser sehr verdünnte Salzsäure verwendet worden, um zu sehen, ob nicht durch dieses Reagens abbaufähige Kohlehydrate vorhanden sind. Auffallenderweise zeigte sich, daß in diesem Falle weniger reduzierende Körper in Lösung gehen

als bei der Anwendung reinen Wassers (Probe 1). Die verdünnte (nicht ganz 1prozentige) Salzsäure lähmt offenbar die Wirkung des Fermentes, welches sonst während der Versuchszeit eine gewisse kleine Menge (Differenz von Probe 1 und 6) im Pilz enthaltener Kohlehydrate zu reduzierend wirkenden Körpern abbaut. Um die Richtigkeit dieser Ansicht zu prüfen, wurden noch die folgenden beiden Proben mit demselben Material und unter gleichen Versuchsbedingungen wie oben durchgeführt.

	Zusammensetzung der Probe	Kupfermenge, welche durch 25 cm^3 Flüssigkeit aus 60 cm^3 Fehling'scher Lösung reduziert wird
7	1 *g* Stärke (verkleistert), 100 cm^3 $^1/_4$ n. Salzsäure	nicht wägbar
8	1 *g* Stärke (verkleistert), 100 cm^3 $^1/_4$ n. Salzsäure, 5 *g* Pilzpulver	0·0223

Es zeigt sich, daß der Unterschied zwischen Probe 6 und 8 sehr gering ist und daß, wenn überhaupt, nur eine sehr unbedeutende Hydrolysierung der Stärke stattgefunden hat. Das Ferment ist also durch die Säure gelähmt worden. Gleichzeitig ist aber auch sichergestellt, daß das Ferment auf die im Pilze selbst enthaltenen Kohlehydrate spaltend einwirkt und daß es also, da in Pilzen keine Stärke vorkommt, auch andere Polysaccharide abzubauen vermag.

Was die Produkte der diastatischen Spaltung anbetrifft, so scheint es, daß dieselben großenteils dextrinartiger Natur sind. Dafür spricht der Umstand, daß die für die Dextrine charakteristische Jodreaktion so lange bestehen bleibt (weit länger wie bei Malzdiastase), ferner auch der wenig süße Geschmack der erhaltenen Maische. Doch ist das Reduktionsvermögen derselben ein sehr bedeutendes, wie der folgende Versuch beweist: 5 *g* Kartoffelstärke wurden in etwa 300 cm^3 heißem Wasser unter Vermeidung von Klumpenbildung verkleistert,

die Flüssigkeit auf 40° abgekühlt und darauf 100 cm^3 eines wässerigen, kalt bereiteten Pilzauszuges zugesetzt, welcher 0·915 g feste Substanz enthielt und von welchem 25 cm^3 aus 60 cm^3 Fehling'scher Lösung 0·0264 g Cu reduzierten. Die Flüssigkeit wurde dann im Wasserbade bei 40° durch etwa 20 Stunden digeriert, abkühlen gelassen und auf 500 cm^3 aufgefüllt. 25 cm^3 derselben reduzierten dann 0·3513 g Cu. In einer anderen Portion von 25 cm^3 wurde der Trockenrückstand bestimmt und zu 0·305 g gefunden. Daraus berechnet sich, daß 1 g Stärke 1·037 g Abbauprodukte liefert und 0·259 g der letzteren (= 0·25 g Stärke) 0·3460 g Cu reduzieren. Wäre die reduzierend wirkende Substanz bloß Glukose, was allerdings sehr unwahrscheinlich ist, so wären in den Produkten der umgewandelten Stärke etwa 70% derselben enthalten. Ob Maltose und sonstige reduzierende Körper vorhanden sind, habe ich bisher nicht festgestellt. Vorläufige Versuche, die diastatische Kraft des Pilzpulvers nach der Kjeldahl-Lintnerschen Methode zu bestimmen, haben ergeben, daß das Fermentativvermögen des Pilzes weit kleiner ist als das von Malz. Trotzdem erscheint mir mit Rücksicht auf den Umstand, daß der *Polyporus igniarius* sehr verbreitet ist und sich daher leicht in größerer Menge beschaffen läßt, eine praktische Verwendung desselben im besprochenen Sinne nicht als ausgeschlossen.

Kohnstamm,[1] welcher die amylolytischen Fermente in den holzbewohnenden Pilzen entdeckte, hat mit dem Mycel von *Armillaria mellea*, dem Mycel und den Fruchtkörpern des Hausschwammes und mit den Fruchtkörpern des *Polyporus squamosus* gearbeitet und in allen Fällen die Anwesenheit von Amylasen konstatiert. Es erscheint mir nun ohne weiteres verständlich, daß diastatische Fermente im Mycel der baumschmarotzenden Pilze sich vorfinden, da sie dort die Stärke abbauen können, welche in manchen Hölzern als Reservesubstanz sich vorfindet, und dem Stoffkreislauf des Pilzes dienstbar machen. Hingegen ist es schwer verständlich, was für eine Bedeutung die Amylasen im Fruchtkörper besitzen,

[1] Beihefte zum botan. Zentralbl., X, p. 90 (1901).

da hier keine Stärke vorhanden und die Einwirkung auf das Nährsubstrat ausgeschlossen ist. Die Annahme, daß jene Stoffe bloß infolge der Säftezirkulation innerhalb des Organismus ohne besonderen Zweck in die Fruchtkörper gelangen, hat wenig für sich; wahrscheinlicher ist es mir, daß diese Körper auch für den internen Stoffumsatz des Pilzes von Wichtigkeit sind, weil, wie ich oben gezeigt habe, auch die im Pilzkörper vorhandenen, von der Stärke verschiedenen Kohlehydrate — wenn auch in weniger energischer Weise — diastatisch abgebaut werden.

Die Anwesenheit eines glykosidspaltenden Fermentes im *Polyporus igniarius* war von vornherein sehr wahrscheinlich, nachdem in dem systematisch sehr nahestehenden *Polyporus fomentarius* ein solches Enzym bereits von Bourquelot nachgewiesen ist. Ich begnügte mich daher mit einem Versuche, bei welchem Salicin zur Verwendung gelangte.

Zusammensetzung der Probe	Cu, welches durch 25 cm^3 der Lösung aus 60 cm^3 Fehling'scher Lösung reduziert wurde	Prozente des gespaltenen Salicins
1 g Salicin, 100 cm^3 Wasser, 0·3 cm^3 $^1/_2$ n. Lauge, 5 cm^3 Petroläther	0·0020 g	
Ebenso, außerdem noch 5 g Pilzpulver	0·2963 g	90·7

Die Spaltung des Salicins geht also sehr glatt vor sich. Die Versuchsbedingungen waren die gleichen wie bei den oben erwähnten Versuchen.

Die Anwesenheit eines zelluloselösenden Fermentes in den holzbewohnenden Pilzen ist mikroskopisch mehrfach konstatiert worden. Ich versuchte, den Nachweis auf chemisch-analytischem Wege zu erbringen. Obwohl ich bisher keine entscheidenden Resultate erhielt, will ich über die bisherigen Versuche doch kurz berichten. Zunächst wurden 5·666 g

die Flüssigkeit auf 40° abgekühlt und darauf 100 cm^3 eines wässerigen, kalt bereiteten Pilzauszuges zugesetzt, welcher 0·915 g feste Substanz enthielt und von welchem 25 cm^3 aus 60 cm^3 Fehling'scher Lösung 0·0264 g Cu reduzierten. Die Flüssigkeit wurde dann im Wasserbade bei 40° durch etwa 20 Stunden digeriert, abkühlen gelassen und auf 500 cm^3 aufgefüllt. 25 cm^3 derselben reduzierten dann 0·3513 g Cu. In einer anderen Portion von 25 cm^3 wurde der Trockenrückstand bestimmt und zu 0·305 g gefunden. Daraus berechnet sich, daß 1 g Stärke 1·037 g Abbauprodukte liefert und 0·259 g der letzteren (= 0·25 g Stärke) 0·3460 g Cu reduzieren. Wäre die reduzierend wirkende Substanz bloß Glukose, was allerdings sehr unwahrscheinlich ist, so wären in den Produkten der umgewandelten Stärke etwa 70% derselben enthalten. Ob Maltose und sonstige reduzierende Körper vorhanden sind, habe ich bisher nicht festgestellt. Vorläufige Versuche, die diastatische Kraft des Pilzpulvers nach der Kjeldahl-Lintnerschen Methode zu bestimmen, haben ergeben, daß das Fermentativvermögen des Pilzes weit kleiner ist als das von Malz. Trotzdem erscheint mir mit Rücksicht auf den Umstand, daß der *Polyporus igniarius* sehr verbreitet ist und sich daher leicht in größerer Menge beschaffen läßt, eine praktische Verwendung desselben im besprochenen Sinne nicht als ausgeschlossen.

Kohnstamm,[1] welcher die amylolytischen Fermente in den holzbewohnenden Pilzen entdeckte, hat mit dem Mycel von *Armillaria mellea*, dem Mycel und den Fruchtkörpern des Hausschwammes und mit den Fruchtkörpern des *Polyporus squamosus* gearbeitet und in allen Fällen die Anwesenheit von Amylasen konstatiert. Es erscheint mir nun ohne weiteres verständlich, daß diastatische Fermente im Mycel der baumschmarotzenden Pilze sich vorfinden, da sie dort die Stärke abbauen können, welche in manchen Hölzern als Reservesubstanz sich vorfindet, und dem Stoffkreislauf des Pilzes dienstbar machen. Hingegen ist es schwer verständlich, was für eine Bedeutung die Amylasen im Fruchtkörper besitzen,

[1] Beihefte zum botan. Zentralbl., X, p. 90 (1901).

da hier keine Stärke vorhanden und die Einwirkung auf das Nährsubstrat ausgeschlossen ist. Die Annahme, daß jene Stoffe bloß infolge der Säftezirkulation innerhalb des Organismus ohne besonderen Zweck in die Fruchtkörper gelangen, hat wenig für sich; wahrscheinlicher ist es mir, daß diese Körper auch für den internen Stoffumsatz des Pilzes von Wichtigkeit sind, weil, wie ich oben gezeigt habe, auch die im Pilzkörper vorhandenen, von der Stärke verschiedenen Kohlehydrate — wenn auch in weniger energischer Weise — diastatisch abgebaut werden.

Die Anwesenheit eines glykosidspaltenden Fermentes im *Polyporus igniarius* war von vornherein sehr wahrscheinlich, nachdem in dem systematisch sehr nahestehenden *Polyporus fomentarius* ein solches Enzym bereits von Bourquelot nachgewiesen ist. Ich begnügte mich daher mit einem Versuche, bei welchem Salicin zur Verwendung gelangte.

Zusammensetzung der Probe	Cu, welches durch 25 cm^3 der Lösung aus 60 cm^3 Fehling'scher Lösung reduziert wurde	Prozente des gespaltenen Salicins
1 g Salicin, 100 cm^3 Wasser, 0·3 cm^3 $^1/_2$ n. Lauge, 5 cm^3 Petroläther	0·0020 g	
Ebenso, außerdem noch 5 g Pilzpulver	0·2963 g	90·7

Die Spaltung des Salicins geht also sehr glatt vor sich. Die Versuchsbedingungen waren die gleichen wie bei den oben erwähnten Versuchen.

Die Anwesenheit eines zelluloselösenden Fermentes in den holzbewohnenden Pilzen ist mikroskopisch mehrfach konstatiert worden. Ich versuchte, den Nachweis auf chemisch-analytischem Wege zu erbringen. Obwohl ich bisher keine entscheidenden Resultate erhielt, will ich über die bisherigen Versuche doch kurz berichten. Zunächst wurden 5·666 g

gewaschenes und bei 110° völlig getrocknetes Filtrierpapier mit 100 cm^3 einer Pilzlösung versetzt, welche durch 24stündige Digestion von lufttrockenem Pilzpulver in der zehnfachen Menge Wasser erhalten worden war, und sodann durch drei Tage bei einer Temperatur von 35 bis 40° stehen gelassen. Das Gewicht des gewaschenen und getrockneten Papieres betrug nach dem Versuche 5·656 *g*, woraus sich ein Gewichtsverlust von 0·16% berechnet, welcher innerhalb der Versuchsfehler liegt. Eine merkliche Wirkung hatte also nicht stattgefunden. Da das mutmaßliche Ferment in Wasser schwer löslich sein konnte, wurden nunmehr zwei Proben aus entschlichtetem, gewaschenen und sorgfältig getrockneten Baumwollbattist in feuchtes Pilzpulver eingebettet; die eine Pilzprobe war bloß an der Luft getrocknet, die andere längere Zeit auf 110° erwärmt worden, um die Enzyme zu zerstören. Nach Zusatz von etwas Petroläther wurden beide Proben im Kölbchen fünf Tage bei etwa 20° digeriert, sodann die Battistproben gewaschen und getrocknet. Dieselben hatten vor dem Versuch ein Gewicht von 0·992 *g*, nach dem Versuch zeigte die Probe, welche in dem sterilisierten Pulver gelegen hatte, ein Gewicht von 0·985 *g*, die andere von 0·983. Auch hier war keine Einwirkung bemerkbar. Nun wurde untersucht, ob der Pilzsaft auf Weidenholz selbst einwirkt. Zwei Proben fein geraspeltes Weidenholz von genau 5 *g* Gewicht (entsprechend 4·172 *g* Trockensubstanz) wurden in Kölbchen mit je 100 cm^3 des obigen Pilzsaftes versetzt, und zwar wurde in einem Falle der Pilzsaft direkt, im anderen nach dem Aufkochen und Auffüllen auf das anfängliche Volum in Anwendung gebracht. Nach Zusatz von etwas Petroläther wurden die Kölbchen verschlossen und sechs Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Sodann wurde durch gewogene Filter filtriert und bei 110° getrocknet. Die erste Probe ergab ein Gewicht von 4·0755 *g* (Gewichtsverlust 2·3%), die zweite von 4·142 *g* (Gewichtsverlust 0·7%); somit hatte die erste dreimal mehr an Gewicht verloren wie die zweite. Es ist also sicher, daß der Pilzsaft auf das Holz einwirkt. Nachdem das Vorhandensein von Zytasen in Baumpilzen höchst wahrscheinlich ist, kann zur Erklärung dieser Versuchsergebnisse nur angenommen

werden, daß das Ferment vielleicht nur im Mycel vorkommt, daß es schwer in Wasser löslich ist und nur langsam einwirkt oder endlich, daß es nur die dem Weidenholz zugrunde liegende Zellulose, nicht aber Baumwollzellulose anzugreifen imstande ist. In dieser Richtung sollen weitere Versuche angestellt werden.

6. In Laugen lösliche Stoffe. Die Menge der in verdünnten 2prozentigen Laugen löslichen Stoffe ist sehr groß (siehe p. 1174). Jedoch sind dieselben wohl kaum präformiert im Pilz vorhanden, sondern werden erst durch die Laugen- oder Ammoniakwirkung aus der Gerüstsubstanz abgespalten. Die tiefbraunen Lösungen werden durch Essigsäure nur wenig, durch verdünnte Mineralsäuren hingegen vollständig gefällt. Durch Auswaschen der Fällungen, Wiederauflösen in Ammoniak, neuerliches Fällen mit Säure und gründliches Auswaschen kann man die Substanz fast aschenfrei erhalten. Bei Anwendung von kalter Lauge ist das schließlich resultierende Produkt dunkel lehmfarben, bei warmer Extraktion dunkel, fast schwarz. In Wasser ist es fast unlöslich, hingegen in Alkohol ziemlich löslich, woraus deutlich hervorgeht, daß ein chemischer Prozeß während der Laugenbehandlung platzgreift, da ja das Pilzmaterial bereits mit Alkohol erschöpft worden war, ehe die Extraktion mit Lauge begann. Die ammoniakalische Lösung ist durch Chlorcalcium und Chlorbarium sowie durch Bleizucker fällbar.

Denselben Körper hat Dragendorff[1] isoliert und der Elementaranalyse unterworfen; er fand 48·13% C, 5·82% H und 0·011% Asche, Stickstoff in Spuren. Klingemann und Heusler[2] haben ein ähnliches Produkt aus demselben Pilz dargestellt und bei der Analyse 55·94% C, 5·18% H und 5·48% N gefunden. Angesichts solcher Differenzen schien mir eine neuerliche Analyse des Körpers zwecklos, da es sich hier offenbar um ein Körpergemisch handelt, aus welchem schwerlich einheitliche chemische Stoffe zu gewinnen sein werden.

---

[1] L. c., p. 30.

[2] Liebig's Annalen, 275, p. 89 (1893).

7. Die Zellgewebesubstanz. Bezüglich dieses Stoffes existieren einige Angaben älteren Datums von Braconnot[1] und Dragendorff.[2] Er ist entschieden dem Kork ähnlich, sowohl was seine physikalischen Eigenschaften als auch sein chemisches Verhalten betrifft. Nur wird er viel leichter als dieser durch Laugen und verdünnte Salpetersäure angegriffen. Die ersteren färben ihn sofort braunschwarz und spalten die oben erwähnten huminartigen Substanzen aus ihm ab. Die nach der Laugenbehandlung übrigbleibende schwarze, krümelige Substanz wird leicht und vollständig durch verdünnte Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1·11) beim Erwärmen oxydiert und in Lösung gebracht. Es tritt zunächst heftige Gasentwicklung ein, wobei die Masse gelbrot und durchscheinend wird; in diesem Stadium bildet die Substanz nach dem Waschen und Trocknen amorphe hyaline Blättchen, welche keine Zellulosereaktion zeigen. Bei weiterer Einwirkung der Salpetersäure geht alles in Lösung. In derselben befinden sich reichliche Mengen von Oxalsäure, welche rein dargestellt und in Form des Calciumsalzes analysiert wurde; die rotgelb gefärbte Mutterlauge von der Oxalsäurekrystallisation ist zum größten Teile durch Bleiacetat fällbar, der Bleiniederschlag ist amorph und braun gefärbt. Doch gelang es mir weder Korksäure noch Pikrinsäure zu isolieren.

Von dem Zellstoff des *Trametes* unterscheidet sich der des *Polyporus* hauptsächlich durch den großen Gehalt an braunen, in Lauge löslichen Stoffen; das Zellgerüst des *Trametes* ist ganz hell gefärbt.

Pentosane dürften hier wie bei *Trametes* vorhanden sein. Wird sorgfältig von Holz und Rinde befreites Pilzmaterial mit Salzsäure destilliert, so erhält man Furol, welches durch die Reaktionen mit Phloroglucin, Anilinacetat und Phenylhydrazin nachgewiesen wurde. Methylfurol ist durch die Maquenne'sche Reaktion nicht nachweisbar.

8. Flüchtige Bestandteile. Bei der Destillation des Pilzes mit verdünntem Alkali erhält man so wie bei *Trametes*

---

[1] Annales de chimie, 79, p. 256 (1811); 80, p. 872 und 87, p. 257 (1813).

[2] L. c., p. 18 ff. und p. 29.

weiße Flocken von Amanitol, welche in dem petersilienartig riechenden Destillat suspendiert sind. Aminbasen sind nur in sehr geringer Menge vorhanden und werden nur bei Verarbeitung größerer Substanzmengen durch den Geruch bemerkbar. Wahrscheinlich ist Trimethylamin vorhanden.

Vergleicht man die Resultate der phytochemischen Analyse des *Polyporus igniarius* und des *Trametes suaveolens*, so ergibt sich eine weitgehende Ähnlichkeit: in der Zusammensetzung der Asche, in dem reichlichen Vorhandensein von Gips, in dem Vorkommen ähnlicher, teilweise vielleicht identischer Ergosterinkörper, Fettsubstanzen und Harze, in dem spärlichen Vorkommen organischer Säuren, löslicher Eiweißstoffe und flüchtiger Substanzen, in dem reichlichen Vorhandensein gummiartiger, sehr ähnlicher, vielleicht gleicher Kohlehydrate und besonders in der Anwesenheit mehrerer Fermente von ungefähr gleicher Wirksamkeit. Als Unterschiede könnten hervorgehoben werden: die verschiedene Beschaffenheit des Zellstoffes, das Vorkommen von Mykose einerseits, von Mannit und Gerbstoff andrerseits. Diese Analogie war eigentlich zu erwarten, nicht bloß deshalb, weil die beiden Arten von Pilzen einander systematisch nahestehen, sondern weil sie auf derselben Wirtpflanze schmarotzen und weil der Einfluß des Substrates bei Parasiten sicher größer ist wie bei grünen Pflanzen. Diese Abhängigkeit vom Nährboden muß sich auch in der chemischen Zusammensetzung widerspiegeln. Die vorliegende Untersuchung dürfte diese Anschauung bestätigen.

Die vorliegende Arbeit wurde zum Teil mit Hilfe einer Subvention durchgeführt, welche die kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien dem Autor aus den Erträgnissen des Legates Scholz bewilligt hat, wofür derselbe an dieser Stelle seinen Dank ausspricht.

REGISTER.

REGISTER.

Autorenregister.

A.

Andreasch, R.: Über substituierte Rhodaninsäuren und deren Aldehydkondensationsprodukte. (VII. Mitteilung.) 399—419.

Auer v. Welsbach, C.: Die Zerlegung des Ytterbiums in seine Elemente. (Mit 3 Tafeln.) 181—225.

B.

Bamberger, M.: Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen Tirols. (I. Mitteilung.) 317—332.

— Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität einiger Quellen Oberösterreichs. (I. Mitteilung.) 1131—1140.

— Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität einiger Quellen des Semmeringgebietes. 1141—1144.

Bezdzik, A. und **Friedlaender,** P.: Über indigoide Farbstoffe. (II. Mitteilung.) 375—386.

Bittó, B. v.: siehe Zeisel, S. und Bittó, B. v.

Bolland, A.: Mikrochemische Studien. (Mit 1 Tafel.) 965—994.

Bronneck, M. v.: Über künstliche Darstellung der Ellagsäure. 277—280.

C.

Chiari, Ed.: siehe Wegscheider, R., Müller, N. L. und Chiari, Ed.

D.

Dafert, F. W.: Über die Zusammensetzung einiger chilenischer Caliches. 235 bis 244.

Dittler, E.: Über das Äthylenbiguanid. 645—652.

— Die Erstarrungskurven einiger Silikatschmelzen. (Mit 2 Tafeln und 10 Textfiguren.) 1037—1075.

Doelter, C.: Über die Dissoziation der Silikatschmelzen. (II. Mitteilung.) 607—644.

— Über die Einwirkung von Radium- und Röntgenstrahlen auf die Farben der Edelsteine. (Mit 1 Textfigur.) 1145—1170.

Donau, J.: Polarimetrische Versuche mit kleinen Flüssigkeitsmengen. (Mit 2 Textfiguren.) 333—336.

— Spektroskopische Versuche mit kleinen Flüssigkeitsmengen. 959—963.

E.

Emich, F.: Über die Zerstäubung des Iridiums im Wasserdampf und Kohlendioxyd; Bemerkungen über die Fortsetzung der Versuche, die Dichte der Kohlensäure nach dem Ausströmungsverfahren zu bestimmen. (Mit 4 Textfiguren.) 1077—1085.

Epstein, S.: siehe Herzig, J. und Epstein, S.

F.

Fanto, R. und **Stritar, M. J.:** Zur Theorie des Verseifungsprozesses. (IV. Mitteilung.) 299—316.

Feldscharek, H.: siehe Pollak, J. und Feldscharek, H.

Friedlaender, P.: Über indigoide Farbstoffe. (I. Mitteilung.) 359—374.

— und **Schuloff, R.:** Über indigoide Farbstoffe. (III. Mitteilung.) 387—393.

— siehe auch unter Bezdzik, A. und Friedlaender, P.

G.

Gehringer, H.: siehe Wegscheider, R. und Gehringer, H.

Goldstein, J.: siehe Pollak, J. und Goldstein, J.

H.

Haiser, F. und **Wenzel, F.:** Über Karnin und Inosinsäure. (I. Mitteilung.) 157 bis 175.

Haitinger, L. und **Ulrich, K.:** Mitteilungen der Radiumkommission der kaiserl. Akademie der Wissenschaften. I. Bericht über die Verarbeitung von Uranpecherzrückständen. 485—496.

Hardt-Stremayr, E. v.: siehe Skraup, Zd. H. und Hardt-Stremayr, E. v.

Hasslinger, R. v.: Über eine neue Form von Zinnpest. (Mit 1 Textfigur.) 787 bis 790.

Heckel, F.: Über Leucin aus Kaseïn. 15—21.

— Synthese der α, ω-Aminoguanidincapronsäure. 779—785.

Herzig, J.: Notiz über den Nachweis der Methoxyl- und der Methylimidgruppe. 295—297.

Herzig, J.: Über das Dimethyloaurin. 653—659.
— und **Epstein,** S.: Zur Kenntnis des Resoflavins. V. Mitteilung. über Laktonfarbstoffe. 661—675.
— und **Kohn,** R.: Zur Kenntnis des Phloroglucids. 677—688.
— und **Polak,** J.: Zur Konstitution der Ellagsäure III. Mitteilung über Laktonfarbstoffe. 263—280.
— und **Tscherne,** R.: Über Resoflavin und sein Analogon aus Gallussäure. (IV. Mitteilung über Laktonfarbstoffe.) 281—294.
Hess, V. F.: siehe Schweidler, E. v. und Hess, F. V.
Hofmeier, F.: siehe Kremann, R. und Hofmeier, F.
Hopfgartner, K.: Beitrag zur Kenntnis der Salicylsäure-Eisenreaktion. 689 bis 712.
Hummelberger, F.: siehe Skraup, Zd. H. und Hummelberger, F.

J.

Jovitschitsch, M. Z.: Der rätselhafte Mangel an Kohlenstoff bei den Kondensationsprodukten von Äthylen und Acetylen. 1—4.
— Über die Kondensationsprodukte von Äthylen und Acetylen mittels der dunklen elektrischen Entladung. 5—14.

K.

Kailan, A.: Über das Verhalten der Trichloressigsäure bei der Esterbildung. 799—844.
Kirpal, A.: Über den Abbau des Chinolinsäure-β-Esters. 227—231.
— Über einige neue Betaïne der Pyridinreihe. 471—484.
Kohn, M.: Über einige aus dem Mesityloxyd und aus dem Benzylidenaceton gewinnbare Aminopyrrolidonderivate. 497—508.
— Über einige aus dem Diacetonalkohol gewinnbare Aminolaktone. 509 bis 518.
— und **Morgenstern,** O.: Über das 2-Methylamino-4-Amino-2-Methylpentan. 519—523.
Kohn, R.: siehe Herzig, J. und Kohn, R.
Krause, E.: Über Valyl-Leucinanhydrid. 1119—1130.
Kremann, R.: Über katalytische Esterumsetzung II. (Mit 2 Textfiguren.) 23—44.
— Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. (III. Mitteilung.) (Mit 10 Textfiguren.) 863—890.
— und **Hofmeier,** F.: Über die Hydrate der Selensäure. (Mit 1 Textfigur.) 1111—1118.
— und **Philippi,** E: Über den Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie bei binären äquimolekularen Gemischen von Anilin und den drei isomeren Nitrophenolen. 891—894.
Kudielka, H.: Zur Kenntnis der α-Amino-*n*-Capronsäure. 351—358.

L.

Lieber, D.: Über Indolinone. 421—429.

Losanitsch, S. M.: Die Sauerstoffabsorption der elektrokondensierten Körper. 753—762.

Lux, P.: Über die Struktur des Retens. 763—777.

M.

Meyer, St.: Zur Kenntnis der Magnetisierungszahlen seltener Erden. 1017 bis 1022.

Milrath, H.: Zur Kenntnis der Bildungsbedingungen von Phenylsemicarbazid und von Acetylphenylhydrazin. 337—350.

— Über die Einwirkung sekundärer asymmetrischer Hydrazine auf Harnstoff. 909—935.

Morgenstern, O.: siehe Kohn, M. und Morgenstern, O.

Mossler, G.: Über die Abspaltung von Cyanwasserstoff aus α-bromsubstituierter Fettsäureamiden unter Bildung von Aldehyd, beziehungsweise Keton. 69—82.

— Über die Zersetzung von Chloroform durch alkoholische Lauge. 573 bis 581.

— Über die Zersetzung von Trichlorisopropylalkohol durch wässerige und alkoholische Lauge. 583—590.

Müller, N. L.: siehe Wegscheider, R., Müller, N. L. und Chiari, E.

P.

Philippi, E.: siehe Kremann, R. und Philippi, E.

Polak, J.: siehe Herzig, J. und Polak, J.

Pollak, J. und **Feldscharek,** H.: Über Alkylwanderung bei der Destillation von Äthersäuren. 139—155.

— und **Goldstein,** J.: Notiz über das Diäthoxychinon. 135—138.

R.

Radlberger, L.: Über Salze des Guanidins, Dicyandiamids und Melamins mit Farbsäuren. 937—950.

Rainer, J.: Zur Kenntnis der Nitrobenzoylbenzoesäuren. 177—180.

— Zur Kenntnis der *o*-Benzoyl-*m*-nitrobenzoesäure. 431—437.

Ramsay, W.: Mitteilungen der Radium-Kommission der kaiserl. Akademie der Wissenschaften. IV. Beobachtungen über die Unbeständigkeit des Radiumbromids. 1013—1016.

Rušnov, P. v.: siehe Wegscheider, R. und Rušnov, P. v.

Rutherford, E.: Mitteilungen der Radiumkommission der kaiserl. Akademie der Wissenschaften. III. Untersuchungen über die Radiumemanation. I. Volumen der Emanation. (Mit 1 Tafel.) 995—1012.

S.

Samec, M.: Über das Leucin aus Nackenband. 55—58.

Scholl, E.: Die Reindarstellung des Chitins aus *Boletus edulis*. 1023—1036.

Scholz, A.: Über Ferro- und Ferridoppelsalze mehrbasischer Säuren. 439 bis 450.

Schrötter, H. und **Weitzenböck,** R.: Über die Zusammengehörigkeit des Cholesterins und der Cholalsäure mit dem Kampfer und dem Terpentinöl. 395—398.

— — Über die Natur und Konstitution der Rhizocholsäure. 749—751.

— — und **Witt,** R.: Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins und der Cholalsäure und über ein gemeinsames Abbauprodukt derselben. 245—254.

Schuloff, R.: siehe Friedlaender, P. und Schuloff, R.

Schweidler, E. v. und **Hess,** V. F.: Mitteilungen der Radium-Kommission der kaiserl. Akademie der Wissenschaften. II. Über die Wärmeentwicklung des Radiums. (Mit 1 Tafel.) 853—862.

Siegmund, W.: Studien über Chinhydrone. 1087—1109.

Skraup, Zd. H.: Produkte der Hydrolyse von Caseïn. 791—798.

— und **Hardt-Stremayr,** E. v.: Über den sogenannten Amidstickstoff der Proteïne. 255—262.

— und **Hummelberger,** F.: Über einige Gelatosen. 451 – 469.

Strauch, H.: siehe Wegscheider, R. und Strauch, H.

Stritar, M. J.: siehe Fanto, R. und Stritar, M. J.

T.

Tscherne, R.: siehe Herzig, J. und Tscherne R.

Traxl, W.: Über Desamidoedestin. 59—68.

Turnau, R.: Über die Einwirkung von Jodmethyl auf α, α'-substituierte Pyridincarbonsäuren. 845—852.

U.

Ulrich, K.: siehe Haitinger, L. und Ulrich, K.

W.

Wegscheider, R.: Theorie der Verseifung der Glyzerinester. 83—134.

— Notiz zu der Abhandlung »Theorie der Verseifung der Glycerinester«. 233 und 234.

— Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XIX. Abhandlung: Über die Veresterung der Phtalonsäure. 531—534.

Wegscheider, R.: Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XX. Abhandlung: Notiz über die 3-Nitrophtalmethylestersäuren. (Mit 2 Textfiguren.) 535—539.

— und **Gehringer,** H.: Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XVIII. Abhandlung: Veresterung unsymmetrischer zweibasischer Säuren mit Diazomethan. 525 bis 530.

— und **Rušnov,** P. v.: Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XXI. Abhandlung: Über Nitrohemipinsäure. 541—555.

— und **Strauch,** H.: Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XXII. Abhandlung: Über die Isomerie der Nitrohemipinmethylestersäuren. 557—572.

— **Müller,** N. L. und **Chiari,** E.: Über die Nitrierung der Opiansäureester und Abkömmlinge der Nitroopiansäure. 713—747.

Weil, L.: Über *p*-Dimethylaminozimtsäure. 895—908.

Weitzenböck, R.: siehe Schrötter, H. und Weitzenböck, R.

— siehe Schrötter, H., Weitzenböck, R. und Witt, R.

Wenzel, F.: siehe Haiser, F. und Wenzel, F.

Witt, R.: siehe Schrötter, H., Weitzenböck, R. und Witt, R.

Z.

Zeisel, S. und **Bittó,** B. v.: Über Kondensationsprodukte des Acetaldehyds aus der sechsten und zehnten Kohlenstoffreihe. 591—605.

Zellner, J.: Zur Chemie der höheren Pilze. I. Mitteilung. *Trametes suaveoleus* Fr. 45—54.

— Zur Chemie der höheren Pilze. II. Mitteilung: *Polyporus igniarius* Fr. (Mit 1 Textfigur.) 1171—1187.

Živkovič, P.: Über eine neue Bildungsart von Äthern des Glyzerins mit Phenolen. 951—958.

Sachregister.

A.

Acenaphthenchinon: Vereinigung desselben mit Indoxyl zum Acenaphthenindolindigo. A. Bezdzik und P. Friedlaender. 385.

— Vereinigung desselben mit Oxythionaphthen zum Acenaphthenthionaphthenindigo. A. Bezdzik und P. Friedlaender. 386.

Acenaphthenindolindigo: Darstg. durch Vereinigung von Indoxyl mit Acenaphthenchinon, Eig., Zus. A. Bezdzik und P. Friedlaender. 385.

Acenaphthenthionaphthenindigo: Darstg. durch Kondensation von Oxythionaphthen mit Acenaphthenchinon. Eig., Zus. A. Bezdzik und P. Friedlaender. 386.

Acetaldehyd: Entstehung desselben neben Blausäure aus dem α-Brompropionsäureamid bei Einwirkung von Alkali. Identifizierung durch Überführung in Silberacetat. G. Mossler. 71 u. f.

— Entstehung desselben aus Trichlorisopropylalkohol bei der Einwirkung von wässeriger sowie von alkoholischer Lauge. Identifizierung durch Überführung in Silberacetat. G. Mossler. 583 u. f.

— Untersuchung der höheren Kondensationsprodukte desselben, Isolierung zweier Körper C_6H_8O und eines Körpers $C_{10}H_{14}O_2$ hierbei. S. Zeisel und B. v. Bittó. 593 u. f.

Aceton: Entstehung desselben neben Blausäure aus dem Amid α-Bromisobuttersäure bei der Einwirkung von Alkali, Identifizierung durch das Oxim. G. Mossler. 74 u. 75.

Acetoxim: Dargestellt zur Identifizierung. Zus. G. Mossler. 74 u. 75.

Acetylderivat des Aminopyrrolidonderivates $C_9H_{18}ON_2$: Darstg., Eig., Zus. M. Kohn. 504 u. 505.

Acetylen: Über den rätselhaften Mangel an Kohlenstoff bei dem Kondensationsprodukt des Acetylens. M. Z. Jovitschitsch. 1—4.

— Untersuchung des daraus mittels der dunklen elektrischen Entladung gewinnbaren Kondensationsproduktes, Verhalten gegen Brom, Verhalten gegen Salpetersäure. M. Z. Jovitschitsch. 10 u. f.

— Sauerstoffabsorption des elektrokondensierten Acetylens. S. M. Losanitsch. 758 u. f.

Acetylphenylhydrazin: Nachweis, daß dasselbe aus Phenylhydrazin bereits durch Einwirkung siebenprozentiger Essigsäure entsteht, Zus. H. Milrath. 338 u. f.

Acetylprodukt des *Pr*-3, 3-Dimethyl-α-Naphthindolinons: Darstg., Eig., Zus. D. Lieber. 425.

— des *Pr*-3, 3-Dimethyl-β-Naphthindolinons: Darstg., Eig., Zus. D. Lieber. 428 u. 429.

Acetylverbindung der β-*o*-Oxybenzyliden-ν-*m*-Tolylrhodaninsäure: Darstg., Eig., Zus. R. Andreasch. 402 u. 403.

Ägirin: Bestimmung des Schmelzpunktes dieses Minerals. E. Dittler. 1045.

— **Eläolith:** Erstarrungskurven von Mischungen dieser Minerale. E. Dittler, 1041 u. f.

Ätherester $C_{23}H_{28}O_{11}$: Darstg. aus dem Pentamethyloderivat der Flavellagsäure, Eig., Zus., Verseifung zur Äthersäure $C_{21}H_{24}O_{11}$. J. Herzig u. R. Tscherne. 290 u. f.

— der Ellagsäure (1, 2, 3, 6, 7, 8-Hexamethoxybiphenyl-5, 10-dicarbonsäuredimethylester): Einwirkung von Schwefelsäure auf denselben. J. Herzig und S. Epstein. 674 u. 675.

Äthersäure $C_{20}H_{22}O_9$: Entstehung derselben aus dem Biphenylpentamethoxydicarbonsäuredimethylester durch partielle Verseifung, Eig., Zus. J. Herzig u. R. Tscherne. 287.

— $C_{21}H_{24}O_{11}$: Darstg. aus dem Ätherester $C_{23}H_{28}O_{11}$ durch Verseifung, Eig., Zus., Übertührung durch Einwirkung von Diazomethan in den Ätherester $C_{23}H_{28}O_{11}$. J. Herzig u. R. Tscherne. 292 u. f.

Äthylacetatbildung: aus Triacetin und absolutem Äthylalkohol bei Gegenwart von Ätznatron, Gleichgewicht dieser Reaktion bei 25°. R. Kremann. 29 u. f.

— Einfluß der Menge alkoholischer Natriumhydroxydlösung auf dieselbe aus Diäthyldiacetylweinsäure und Diacetylweinsäure bei 60°. R. Kremann. 39 u. f.

Äthylamin: Mikrochemischer Nachweis. A. Bolland. 972 u. 973.

Äthylen: Über den rätselhaften Mangel an Kohlenstoff bei dem Kondensationsprodukt des Äthylens. M. Z. Jovitschitsch. 1—4.

— Nachweis, daß dasselbe neben Ameisensäure und Kohlenoxyd bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Chloroform entsteht. Identifizierung durch das Äthylenbromid. J. Mossler. 573 u. f.

— Untersuchung des aus demselben durch die dunkle elektrische Entladung gewinnbaren Kondensationsproduktes. Molekulargewicht des Körpers. Verhalten gegen Brom und gegen Salpetersäure. M. Z. Jovitschitsch. 6—10.

— Sauerstoffabsorption des elektrokondensierten Äthylens. S. M. Losanitsch. 757 u. f.

Äthylenbiguanid: Entstehung desselben bei der Einwirkung von Äthylendiaminchlorhydrat auf Dicyandiamid, Isolierung in Form des schwefelsauren Äthylenbiguanidkupfers, saures Sulfat, neutrales Sulfat, Chromat, Pikrolonat, saures Chlorhydrat. E. Dittler. 645 u. f.

Äthylenbromid: Dargestellt zur Identifizierung, Zus. G. Mossler. 575.
Äthylendiamin: Mikrochemischer Nachweis. A. Bolland. 977 u. 978.
Äthylendiaminchlorhydrat: Einwirkung desselben auf Dicyandiamid, Entstehung des Äthylenbiguanids hierbei. E. Dittler. 646 u. f.
Albit: Leitfähigkeit der Schmelze dieses Silikates. C. Doelter. 616 u. f.
Albumosen: aus der Gelatine gewinnbare, Eig., Bestimmung der bei der Hydrolyse dieser Albumosen entstehenden Mengen an Glutaminsäure, Glykokoll und den Hexonbasen. Zd. H. Skraup und F. Hummelberger. 466–469.
Aldebaranium: Nachweis, daß dasselbe sowie das Cassiopeum Bestandteile des Ytterbiums sind, Atomgewichte und Funkenspektren der beiden neuen Elemente. C. v. Auer-Welsbach. 181 u. f.
Aldehyde: Entstehung derselben, beziehungsweise von Ketonen neben Blausäure aus α-bromsubstituierten Fettsäureamiden durch Einwirkung von Alkalien. G. Mossler. 69 u. f.
Alkaloide: Tabellarische Zusammenstellung der mikrochemischen Reaktionen einiger Alkaloide. A. Bolland. 988 u. 989.
— freie: Brechungsindices derselben nach der Einbettungsmethode. A. Bolland. 993.
— weinsaure: Brechungsindices derselben nach der Einbettungsmethode. A. Bolland. 991 u. 992.
Amanitol: Isolierung desselben aus dem unechten Feuerschwamm. J. Zellner. 1186 u. 1187.
Ameisensäure: Nachweis, daß dieselbe neben Äthylen und Kohlenoxyd bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Chloroform entsteht. G. Mossler. 575 u. f.
— Nachweis, daß dieselbe in geringer Menge bei der Einwirkung von wässeriger Lauge in beträchtlicherer Menge bei der Einwirkung alkoholischer Lauge auf Trichlorisopropylalkohol entsteht. G. Mossler. 583 u. f.
β-Amidopyridin: Entstehung desselben aus β-Aminopikolinsäure durch Abspaltung von Kohlensäure. A. Kirpal. 228 u. f.
α-Amidovaleriansäure: Mikrochemischer Nachweis. A. Bolland. 981 u. 982.
Amidstickstoff: Verlauf der Abspaltung desselben aus den Proteïnen. Zd. H. Skraup u. E. v. Hardt-Stremayr. 255 u. f.
α-Amino-*n*-capronsäure: Darstg., Eig., Zus., Darstg., Eig., Zus. und Löslichkeit des Kupfersalzes, des Kobaltsalzes und des Nickelsalzes, Methylierung, Löslichkeit der optisch aktiven Komponenten der Säure und der Kupfersalze derselben. H. Kudielka. 351 u. f.
α, ω-Aminoguanidincapronsäure: Darstg. aus Lysindichlorhydrat und Cyanamidsilber, Eig., Verbindung mit Kupfernitrat, Drehungsvermögen des salpetersauren Salzes der Base, Silberverbindung. F. Heckel. 779 bis 785.
α-Aminoisovaleriansäureäthylester: Darstg., Eig., Überführung in das Valinimid, Überführung eines Gemisches dieses Esters mit Leucinester in das Valyl-Leucylanhydrid. E. Krause. 1121 u. f.

β-Aminopikolinsäure: Darstg. aus Chinolinaminsäure (2) durch Bromlauge, Isolierung durch das Kupfersalz, Zus., Eig., Überführung durch CO_2-Abspaltung in β-Aminopyridin, durch Diazotierung in β-Oxypikolinsäure. A. Kirpal. 228 u. f.

Aminopyrrolidonderivate: Gewinnung derselben aus dem Mesityloxyd und aus dem Benzylidenaceton. M. Kohn. 501 u. f.

ν-Aminorhodaninsäure: Darstg. aus dithiocarbazinsaurem Hydrazin und Chloressigester, Eig., Zus., Trennung vom Körper $C_{10}H_{14}O_4N_2S_3$, Kondensation mit *m*-Nitrobenzaldehyd zur β-*m*-Nitrobenzyliden-ν-Aminorhodaninsäure, mit Dimethyl-*p*-Aminobenzaldehyd zur β-Dimethyl-*p*-Aminobenzyliden-ν-Aminorhodaninsäure. R. Andreasch. 409—413.

Ammoniumferromalonat: siehe unter Ferroammoniummalonat.

Ammoniumferrimalonat: siehe unter Ferriammoniummalonat.

Amylamin: Isolierung desselben in Form des Chloroplatinats aus den Mutterlaugen von der Gewinnung des Leucylvalylanhydrids. Zd. H. Skraup. 796 u. 797.

Anhydrid der 2-Amino-4-Methylamino-2, 4-Dimethylpentan-1-Säure: Darstg. ausgehend vom Mesityloxyd, Eig., Zus., Phenylthioharnstoff. M. Kohn. 501 u. 502.

— der 2-Dimethylamino-4-Methylamino-2, 4-Dimethylpentan-1-Säure: Darstg., Eig., Chloroplatinat, Addition von Jodmethyl. M. Kohn. 505 u. 506.

— der 2-Methylamino-4-Methylamino-2, 4-Dimethylpentan-1-Säure: Darstg., Eig., Zus., Phenylthioharnstoff, Acetylderivat. M. Kohn. 503 u. 504.

— der 2-Methylamino-4-Methylamino-2-Methyl-4-Phenylbutan-1-Säure: Darstg. aus Benzalaceton, Eig., Zus. M. Kohn. 507 u. 508.

— der Nitrohemipinsäure: Darstg., Eig., Zus. R. Wegscheider und H. Strauch. 568 u. 569.

Anilin: Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie äquimolekularer Gemische desselben mit den drei isomeren Nitrophenolen. R. Kremann u. E. Philippi. 893.

Anissäure: Verhalten derselben bei der Destillation, Entstehung des Anissäuremethylesters hierbei, neben Anisol. J. Pollak u. H. Feldscharek. 154 u. 155.

Anissäuremethylester: Entstehung desselben aus der Säure bei der Destillation neben Anisol. J. Pollak u. H. Feldscharek. 154 u. 155.

Anthranilsäure: Entstehung derselben bei der Einwirkung von Natronlauge auf 1-Naphthalin-2-indolindigo sowie auf 2-Naphthalin-2-indolindigo. A. Bezdzik u. P. Friedlaender. 382 u. 383.

Arginin: Nachweis, daß dasselbe bei der Hydrolyse von Edestin in weitaus größerer Menge als bei der Hydrolyse von Desamidoedestin entsteht. W. Traxl. 65 - 68.

Augit: Untersuchung des Leitvermögens der Schmelze desselben. C. Doelter. 612—616.

Aurichlorat des Butylamins: Dargestellt zur Identifizierung, Eig., Zus. Zd. H. Skraup. 796 u. 797.
— des Chlormethylates des Aminopyrrolidonderivates $C_{10}H_{20}ON_2$: Darstg., Eig., Zus. M. Kohn. 506.
— des Chlormethylates des Aminolaktons $C_9H_{17}O_2N$: Darstg., Eig., Zus. M. Kohn. 517.

B.

Barytsalz der Rhodaninessigsäure: Darstg. aus Glykokoll, Barythydrat und Schwefelkohlenstoff, Eig., Zus. R. Andreasch. 413—415.
Benzaldehyd: Entstehung desselben neben Blausäure aus dem Phenylbromessigsäureamid mittels Alkali, Identifizierung durch das Oxim. G. Mossler. 77 u. 78.
— Kondensation mit ν-*m*-Tolylrhodaninsäure zur β-Benzyliden-ν-*m*-Tolylrhodaninsäure. R. Andreasch. 402.
— Kondensation mit ν-Benzylrhodaninsäure zur β-Benzyliden-ν-Benzylrhodaninsäure. R. Andreasch. 407.
— Kondensation mit Rhodaninessigsäure zur β-Benzylidenrhodaninessigsäure. R. Andreasch. 417 u. 418.
Benzaldoxim: Dargestellt zur Identifizierung, Zus. G. Mossler. 78.
Benzochinon: Einwirkung desselben (1 Mol) auf Brenzkatechin (2 Mol), Entstehung des Chinonbrenzkatechins hierbei. W. Siegmund. 1087 u. f.
— Einwirkung desselben auf β-Hydronaphthochinon, Entstehung von Hydrochinon hierbei neben Naphthochinon. W. Siegmund. 1093 u. 1094.
— Einwirkung zweier Moleküle desselben auf 1 Molekül β-Hydronaphthochinon, Entstehung des gewöhnlichen Chinhydrons neben β-Naphthochinon hierbei. W. Siegmund. 1094 u. 1095.
— Einwirkung eines Mols desselben auf 2 Moleküle β-Hydronaphthochinon, Entstehung von Hydrochinon hierbei neben Dinaphthyldichinhydron. W. Siegmund. 1095 u. 1096.
— Vereinigung desselben mit 2, 3-Hydronaphthochinon zu einem gemischten Chinhydron. W. Siegmund. 1097—1099.
Benzol: Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und *m*-Dinitrobenzol. R. Kremann 865 u. 866.
— Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und *o*-Dinitrobenzol. R. Kremann. 866 u. 867.
— Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und *p*-Dinitrobenzol. R. Kremann. 867 u. 868.
— Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und 1, 2, 4-Dinitrotoluol. R. Kremann. 870 u. 871.
— Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und 1, 2, 6-Dinitrotoluol. R. Kremann. 872.

Benzol: Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und 1, 3, 4-Dinitrotoluol. R. Kremann. 873.

***o*-Benzoyl-*m*-aminobenzoesäure:** Darstg. durch Reduktion der Nitrosäure, Eig., Zus. J. Rainer. 437.

***o*-Benzoyl-*m*-nitrobenzoesäure:** Entstehung bei der Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf 4-Nitrophtalsäureanhydrid neben *o*-Benzoyl-*p*-nitrobenzoesäure, Eig., Zus., Silbersalz, isomere Methylester, Überführung in das 2-Nitroanthrachinon, Reduktion zur *o*-Benzoyl-*m*-aminobenzoesäure. F. Rainer. 431—437.

α-Benzyl-β-Acetylbenzopyrazolon: Darstg. aus α-Benzylbenzopyrazolon durch Acetylierung, Eig., Zus. H. Milrath. 925.

α-Benzylbenzopyrazolon: Darstg. aus Harnstoff und *as*-Benzylphenylhydrazin, Eig., Zus., salzsaures Salz, Pikrat, Acetylderivat, Benzoylderivat, Methylderivat. H. Milrath. 919 u. f.

— Darstg. ausgehend von der Anthranilsäure durch Diazotierung, Reduktion der Diazoverbindung und Benzylierung des Anhydrisierungsproduktes der *o*-Hydrazinobenzoesäure (d. i. des Benzopyrazolons), Zus. H. Milrath. 933.

α-Benzylbenzopyrazolonpikrat: Darstg., Eig., Zus. H. Milrath. 924 u. 925.

α-Benzyl-β-Benzoylbenzopyrazolon: Darstg. aus α-Benzylbenzopyrazolon durch Benzoylierung, Eig., Zus. H. Milrath, 926.

Benzylidenaceton: Gewinnung des Anhydrids der 2-Methylamino-4-Methylamino-2-Methyl-4-Phenylbutan-1-Säure aus demselben. M. Kohn. 507 u. 508.

β-Benzyliden-ν-Benzylrhodaninsäure: Darstg. durch Kondensation von Benzaldehyd mit ν-Benzylrhodaninsäure, Eig., Zus. R. Andreasch. 407.

β-Benzylidenrhodaninessigsäure: Darstg. durch Kondensation von Benzaldehyd mit Rhodaninessigsäure, Eig., Zus. R. Andreasch. 417 u. 418.

β-Benzyliden-ν-*m*-Tolylrhodaninsäure: Darstg. durch Kondensation von Benzaldehyd mit ν-*m*-Tolylrhodaninsäure, Eig., Zus. R. Andreasch. 402.

α-Benzyl-β-Methylbenzopyrazolon: Darstg. aus α-Benzylbenzopyrazolon durch Einwirkung von Kali und Dimethylsulfat, Eig., Zus. H. Milrath. 927 u. f.

***as*-Benzylphenylhydrazin:** Methoden zur Gewinnung von Benzylphenylsemicarbazid aus demselben, Nachweis, daß das *as*-Benzylphenylhydrazin schon durch Einwirkung von wässeriger Essigsäure das Monoacetylderivat liefert. H. Milrath. 910 u. f.

— Überführung desselben (2 Mole) durch Einwirkung von Harnstoff (1 Mol) in das Dibenzyldiphenylcarbazid. H. Milrath. 916 u. f.

— Überführung desselben durch Einwirkung von Harnstoff in α-Benzylbenzopyrazolon. H. Milrath. 919 u. f.

Benzylphenylsemicarbazid: Darstg. aus Harnstoff und asymmetrischem Benzylphenylhydrazin (je 1 Mol), Eig., Zus., Darstg. aus *as*-Benzylphenylhydrazin und Kaliumcyanat. H. Milrath. 910 u. f.

-ʌBenzylrhodaninsäure: Kondensation mit Benzaldehyd zur β-Benzyliden-ν-Benzylrhodaninsäure, mit *m*-Nitrobenzaldehyd zur β-*m*-Nitrobenzyliden-ν-Benzylrhodaninsäure, mit Dimethyl-*p*-Aminobenzaldehyd zur β-Dimethyl-*p*-Aminobenzyliden-ν-Benzylrhodaninsäure. R. Andreasch. 406 bis 408.

— Darstg. aus dem Benzylaminsalz der Benzyldithiocarbaminsäure und Chloressigsäureester, Eig., Zus. R. Andreasch. 406 u. 407.

Betaïn: Mikrochemischer Nachweis. A. Bolland. 980.

Biphenylenketondicarbonmethylestersäuren: Darstg., Eig., Zus. der beiden isomeren Estersäuren, trockene Destillation der Silbersalze, Nachweis, daß hierbei als Hauptprodukt der Methylester der Fluorenoncarbonsäure entsteht. P. Lux. 767 u. f.

Biphenyl-1, 2, 3, 6, 7, 8-methoxy-5, 10-carbonsäure: Entstehung durch Verseifung ihres Methylesters, Eig., Zus., Rückverwandlung durch Entmethylierung in Ellagsäure. J. Herzig u. J. Polak. 270—273.

Biphenyl-1, 2, 3, 6, 7, 8-methoxy-5, 10-carbonsäuremethylester: Entstehung desselben neben dem Lakton der Biphenyl-2, 3, 6, 7, 8-methoxy-5-carboxymethyl-1-hydroxy-10-säure, Eig., Zus., Verseifung zur zugehörigen Äthersäure. J. Herzig u. J. Pollak. 268 u. f.

Biphenyl-2, 3, 6, 7, 8-methoxy-1-hydroxy-5, 10-carbonsäure: Darstg. aus dem Lakton $C_{20}H_{20}O_9$ durch Verseifung, Eig., Zus., Überführung mittels Diazomethan in den Ätherester $C_{22}H_{26}O_{10}$. J. Herzig u. J. Polak. 275 u. 276.

Biphenylpentamethoxydicarbonsäure: Entstehung derselben aus dem Diester durch Verseifung, Eig., Zus., Rückverwandlung in den Diester. J. Herzig u. R. Tscherne. 287.

Biphenylpentamethoxydicarbonsäuredimethylester (aus Methylresoflavin): Verseifung zur Dicarbonsäure, partielle Verseifung zur Säure $C_{20}H_{22}O_9$. J. Herzig. u. R. Tscherne. 285 u. 286.

2, 2-Bis-Thionaphthenindigo [Thioindigo]: Einige neue Bildungsreaktionen desselben, Überführung in das Diacetylthioindigweiß. P. Friedlaender. 372 u. 373.

2, 3-Bis-Thionaphthenindigo [Thioindirubin]: Darstg. aus Oxythionaphthen und Thionaphthenchinon, Eig., Zus. P. Friedlaender. 373 u. 374.

Blausäure: Entstehung derselben neben Aldehyd, beziehungsweise Keton bei der Einwirkung von Alkalien auf α-bromsubstituierte Fettsäureamide. G. Mossler. 69 u. f.

Boletus *edulis*: Methode zur Reindarstellung von Chitin aus demselben, Zus. dieses Chitins, Hydrolyse. E. Scholl. 1027 u. f.

Brechungsindices: der weinsauren Alkaloide nach der Einbettungsmethode. A. Bolland. 991 u. 992.

— der freien Alkaloide nach der Einbettungsmethode. A. Bolland. 993.

Brenzkatechin: Vereinigung desselben mit Isatinchlorid zum 3-Oxybenzol-2-indolindigo. P. Friedlaender u. R. Schuloff. 392.

Brenzkatechin: Einwirkung desselben auf Benzochinon, Entstehung des Chinonbrenzkatechins hierbei aus 2 Molekülen Brenzkatechin und 1 Molekül Chinon. W. Siegmund. 1087 u. f.

α-Brom-*n*-Buttersäureamid: Einwirkung von Alkali auf dasselbe, Entstehung von Blausäure neben Propionaldehyd hierbei. G. Mossler. 73 u. f.

Bromderivate des Kondensationsproduktes des Acetylens: Darstg., Eig., Zus. M. Z. Jovitschitsch. 11 u. f.

α-Bromisobuttersäureamid: Entstehung von Blausäure und Aceton aus dem Amid bei der Einwirkung von Alkali. G. Mossler. 74 u. 75.

α-Bromisovaleriansäureamid: Entstehung von Blausäure und Isobutylaldehyd aus dem Amid durch Einwirkung von Alkali. G. Mossler. 75 u. 76.

Bromphenylhydrazon des *p*-Dimethylaminobenzaldehyds: Dargestellt zur Identifizierung, Zus. L. Weil. 903.

α-Brompropionsäureamid: Überführung desselben bei der Behandlung mit Alkali in Acetaldehyd, Blausäure und Bromkalium. G. Mossler. 71 u. f.

5-Bromsalicylsäure-Eisenverbindung: siehe Eisen-Bromsalicylsäureverbindung.

α-Bromsubstituierte Fettsäureamide: Über die Abspaltung von Cyanwasserstoff aus denselben unter Bildung von Aldehyd, beziehungsweise Keton. G. Mossler. 69—82.

Butylamin: Isolierung desselben in Form des Aurichlorates aus den Mutterlaugen von der Gewinnung der Substanzen von der Zusammensetzung des Leucylvalylimids. Zd. H. Skraup. 797.

C.

Caliches: Über die Zusammensetzung einiger chilenischer Caliches. F. W. Dafert. 235—244.

Caseïn: Auffindung dreier Substanzen von der Zusammensetzung des Leucylvalylimids unter den Produkten der Hydrolyse des Caseïns, Isolierung von Butylamin sowie von Amylamin aus den Mutterlaugen von der Gewinnung des Leucylvalylanhydrids. Zd. H. Skraup. 791 u. f.

Cassiopeum: Nachweis, daß dasselbe sowie das Aldebaranium Bestandteile des Ytterbiums sind, Atomgewichte, Funkenspektra der beiden neuen Elemente. C. v. Auer-Welsbach. 181 u. f.

Chelerythrin: Mikrochemischer Nachweis desselben. A. Bolland. 990 u. 991.

Chelidonin: Mikrochemischer Nachweis desselben. A. Bolland. 990.

Chilenische Caliches: Über die Zusammensetzung einiger solcher. F. W. Dafert. 235 u. f.

Chinaldinsäure: Nachweis, daß dieselbe nicht mit Jodmethyl reagiert. R. Turnau. 849.

Chinhydron: Krystallform desselben. W. Siegmund. 1099 u. 1100.

— gemischtes aus 2, 3-Hydronaphthochinon und Benzochinon: Darstg. aus Benzochinon und 2, 3-Hydronaphthochinon, Eig., Zus. W. Siegmund. 1097—1099.

Chinhydron gewöhnliches: Entstehung desselben neben β-Naphthochinon bei der Einwirkung zweier Moleküle Benzochinon auf 1 Molekül β-Hydronaphthochinon, Zus. W. Siegmund. 1094 u. 1095.

Chinolinaminsäure (2): Überführung durch Einwirkung von Bromlauge in β-Aminopikolinsäure. A. Kirpal. 228 u. f.

Chinolinsäure-β-Ester: Direkter Strukturnachweis desselben durch Abbau zur β-Aminopikolinsäure und Überführung der letzteren durch Kohlensäureabspaltung in β-Aminopyridin, durch Diazotierung in β-Oxypikolinsäure. A. Kirpal. 228 u. f.

Chinonbrenzkatechin: Entstehung desselben aus 1 Mol Chinon und 2 Molen Brenzkatechin, Eig., Zus., Zerlegung, mutmaßliche Konstitution. W. Siegmund. 1087 u. f.

— Krystallform desselben. W. Siegmund. 1100.

Chinonresorcin: Krystallform desselben. W. Siegmund. 1100.

Chitin: Reindarstellung aus *Boletus edulis*, Eig., Zus., Hydrolyse. R. Scholl. 1027 u. f.

Chloressigsäure: Einwirkung derselben auf β-Oxypyridin, Entstehung des basischen Chlorhydrates des β-Oxypyridinbetaïns hierbei. A. Kirpal 475 u. f.

— Einwirkung derselben auf α-Oxynicotinsäure, β-Oxyisonicotinsäure und γ-Oxynicotinsäure, Entstehung der entsprechenden Betaïne hierbei. A. Kirpal. 483 u. 484.

Chloressigsäuremethyl: Einwirkung desselben auf β-Oxypyridin, Entstehung des β-Oxypyridinbetaïnchlormethylesters hierbei. A. Kirpal. 481.

Chlorhydrat des Leucins: Dargestellt zur Identifizierung, Eig., Zus. F. Heckel 16 u. 17.

Chlorhydrid, basisches, der α, α'-Methylpicolinsäure: Darstg., Eig., Zus. R. Turnau. 848.

Chlorid der α,α'-Methylpicolinsäure: Darstg., Eig., Zus. R. Turnau. 848 u. 849.

2-Chlor-α-naphthol: Einwirkung desselben auf das Isatinchlorid, Entstehung des *p*-chinoiden Farbstoffes $C_{18}H_{10}O_2NCl$ hierbei. A. Bezdzik u. P. Friedlaender. 380 u. 381.

Chloroform: Nachweis, daß bei der Zersetzung des Chloroforms durch alkoholische Lauge, Äthylen, Kohlenoxyd und Ameisensäure entstehen, Ermittlung der Mengen dieser Reaktionsprodukte. G. Mossler. 574 u. f.

— Nachweis, daß bei der Einwirkung eines Gemisches von Chloroformdampf und Luft auf Ätzkali Phosgen entsteht. G. Mossler. 579 u. 580.

Chloroplatinat des Aminolaktons $C_9H_{17}O_2N$: Darstg., Eig., Zus. M. Kohn. 516 u. 517.

— des Amylamins: Dargestellt zur Identifizierung, Eig., Zus. Zd. H. Skraup. 797.

— des Aminopyrrolidonderivates $C_{10}H_{20}ON_2$: Darstg., Eig., Zus. M. Kohn. 505 u. 506.

— des Chlormethylates des Aminopyrrolidonderivates $C_{10}H_{20}N_2O$: Darstg., Eig., Zus. M. Kohn. 506.

Chloroplatinat des Chlormethylates des Aminolaktons $C_9H_{17}O_2N$: Darstg., Eig., Zus. M. Kohn. 517 u. 518.

— des β-Oxypyridinbetainchlormethylesters: Darstg., Eig., Zus. A. Kirpal. 482 u. 483.

— des 2-Methylamino-4-Amino-2-Methylpentans: Darstg., Eig., Zus. M. Kohn u. O. Morgenstern. 521.

Cholalsäure: Entstehung von Rhizocholsäure aus derselben durch Einwirkung von Quecksilber und konzentrierter Schwefelsäure. H. Schrötter, R. Weitzenböck u. R. Witt. 248 u. f.

Cholesterin: Entstehung von Rhizocholsäure aus demselben durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure und Quecksilber. H. Schrötter, R. Weitzenböck u. R. Witt. 246 u. f.

Cholin: Mikrochemischer Nachweis. A. Bolland. 979 u. 980.

Chromalaun: Einwirkung von Radiumstrahlen auf denselben. C. Doelter. 1162 u. 1163.

Chromotrop-2*R*-Farbsäure: Darstg., Eig., Zus. L. Radlberger. 939.

Chromotrop-2*R*-saures Dicyandiamid: Darstg., Eig., Zus. L. Radlberger. 946.

Chromotrop-2*R*-saures Guanidin: Darstg., Eig., Zus. L. Radlberger. 945 u. 946.

Chromoxydboraxglas: Veränderung desselben durch Radium. C. Doelter. 1162.

β-Cinnamyliden-ν-*m*-Tolylrhodaninsäure: Darstg. durch Kondensation von Zimtaldehyd mit ν-*m* Tolylrhodaninsäure, Eig., Zus. R. Andreasch. 405.

Cyanamidsilber: Einwirkung desselben auf Lysindichlorhydrat, Entstehung der α, ω-Aminoguanidincapronsäure hierbei. F. Heckel. 779—785.

Cyanwasserstoff: siehe Blausäure.

D.

Diacetonalkohol: Gewinnung der Laktone der 2-Amino-2, 4-Dimethylpentan-4-ol-1-Säure, der 2-Methylamino-2, 4-Dimethylpentan-4-ol-1-Säure und der 2-Dimethylamino-2, 4-Dimethylpentan-4-ol-1-Säure aus demselben. M. Kohn. 512 u. f.

Desamidcedestin: Darstg., Eig., Zus. Ermittlung der bei der Hydrolyse desselben entstehenden Hexonbasen. Nachweis, daß das Lysin fehlt und Arginin in weitaus geringerer Menge als aus unverändertem Edestin entsteht. W. Traxl. 66—68.

Diacetat des Nitropiansäureäthylesters: Entstehung desselben aus Opiansäure-*n*-äthylester durch Nitrierung, Eig., Zus. R. Wegscheider, N. L. Müller u. E. Chiari. 740 u. 741.

Diacetat des Nitropiansäuremethylesters: Darstg. aus Opiansäure-*n*-methylester, Eig., Zus. R. Wegscheider, N. L. Müller u. E. Chiari. 730 u. f.

Diacetylbenzylphenylhydrazin: Entstehung desselben aus dem Benzylphenylsemicarbazid sowie aus dem Benzylphenylhydrazin durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid. H. Milrath. 915.

Diacetylthioindigweiß: Darstg. aus Thioindigo, Eig., Zus. P. Friedlaender. 372 u. 373.

Diacetylweinsäure: Einfluß der Menge alkoholischer Natriumhydroxydlösung auf die Äthylacetatbildung aus derselben. R. Kremann. 39 u. f.

Diäthoxychinon: Eig., Zus. J. Pollak u. J. Goldstein. 135 u. f.

— Entstehung desselben bei der Nitrierung des Pyrogalloltriäthyläthers als Nebenprodukt. J. Pollak und J. Goldstein. 136.

Diäthylamin: Mikrochemischer Nachweis. A. Bolland. 973.

Diäthylbromessigsäureamid: Einwirkung von Alkali auf dasselbe, Entstehung von Blausäure und Diäthylketon hierbei. G. Mossler. 76 u. 77.

Diäthyldiacetylweinsäure: Einfluß der Menge alkoholischer Natriumhydroxydlösung auf die Äthylacetatbildung aus derselben. R. Kremann. 39 u. f.

Diäthylketon: Entstehung desselben neben Blausäure aus dem Amid der Diäthylbromessigsäure durch Alkali, Identifizierung durch das Oxim. G. Mossler, 76 u. 77.

Dialysiervorrichtung: Beschreibung einer geeigneten. Zd. H. Skraup u. F. Hummelberger 465.

Dibenzyldiphenylcarbazid: Darstg. aus Harnstoff (1 Mol) und *as*-Benzylphenylhydrazin (2 Mole) Eig., Zus., Darstg. aus Benzylphenylsemicarbazid und Benzylphenylhydrazin. H. Milrath, 916–918.

Dibromid des *p*-Dimethylaminozimtsäuremethylesters: Darstg., Eig., Zus., Überführung in *p*-Dimethylamino-α-Bromzimtsäuremethylester. L. Weil., 903 u. 904.

Dicyandiamid: Einwirkung desselben auf Äthylendiaminchlorhydrat. Entstehung des Äthylenbiguanids hierbei. E. Dittler. 646.

— orange II-saures. Darstg., Eig., Zus. desselben. L. Radlberger. 947.

— chromotron-2 R-saures, Darstg., Eig., Zus. L. Radlberger. 946.

— orange IV-saures, Darstg., Eig., Zus. desselben. L. Radlberger. 948

— Ponceau-2 *G*-saures Salz desselben, Darst., Eig., Zus. dieses Salzes. L. Radlberger. 945.

— Verbindung desselben mit Krystallponceaufarbsäure. Darstg., Eig., Zus. dieser Verbindung. L. Radlberger. 942 u. 943.

Dimethoxybenzoesäure: Darstg. aus der durch Kalischmelze des Resoflavins entstehenden 1, 3, 5-Dioxybenzoesäure, Eig., Zus. J. Herzig u. S. Epstein. 665 u. f.

Dimethoxybenzoesäuremethylester: Darstg. aus der bei der Kalischmelze des Resoflavins entstehenden 1, 3, 5-Dioxybenzoesäure. J. Herzig u. S. Epstein. 665 u. f.

Dimethoxychinon: Entstehung desselben aus Pyrogalloltrimethyläther bei der Nitrierung als Hauptprodukt. J. Pollak u. J. Goldstein 136.

Dimethylamin: Mikrochemischer Nachweis. A. Bolland. 970 u. 971.

p-**Dimethylaminoacetophenon:** Entstehung desselben aus *p*-Dimethyl-amino-α-bromzimtsäure durch Einwirkung von Alkohol oder Lauge, Eig., Zus. L. Weil, 905 u. f.

p-**Dimethylaminobenzaldehyd:** Überführung durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Kaliumacetat in *p*-Dimethylaminozimtsäure, durch Einwirkung von Natrium und Essigsäureäthyl-, beziehungsweise -methylester in den *p*-Dimethyaminozimtsäureäthyl-, beziehungsweise -methylester. L. Weil. 899 u. f.

— Bromphenylhydrazon desselben: L. Weil. 903.

Dimethyl-*p*-Aminobenzaldehyd: Kondensation mit ν-*m*-Tolylrhodaninsäure zur β-Dimethyl-*p*-Aminobenzyliden-ν-*m*-Tolylrhodaninsäure. R. Andreasch. 404.

— Kondensation mit ν-Benzylrhodaninsäure zur β-Dimethyl-*p*-Aminobenzyliden-ν-Benzylrhodaninsäure. R. Andreasch. 408.

— Kondensation mit ν-Aminorhodaninsäure zur β-Dimethyl-*p*-Aminobenzyliden-*p*-Aminorhodaninsäure. R. Andreasch. 413.

Dimethyl-*p*-Aminobenzaldehyd: Kondensation mit Rhodaninessigsäure zur β-Dimethyl-*p*-Aminobenzylidenrhodaninessigsäure. R. Andreasch. 418 u. 419.

β-Dimethyl-*p*-Aminobenzyliden-ν-Aminorhodaninsäure: Darstg. aus Dimethyl-*p*-Aminobenzaldehyd und ν-Aminorhodaninsäure, Eig. Zus. R. Andreasch. 413.

β-Dimethyl-*p*-Aminobenzyliden-ν-Benzylrhodaninsäure: Darstg. aus Dimethyl-*p*-Aminobenzaldehyd und ν-Benzylrhodaninsäure, Eig., Zus. R. Andreasch. 408.

β-Dimethyl-*p*-Aminobenzylidenrhodaninessigsäure: Darstg. aus Dimethyl-*p*-Aminobenzaldehyd und Rhodaninessigsäure, Eig., Zus. R. Andreasch. 418 u. 419.

β-Dimethyl-*p*-Aminobenzyliden-ν-*m*-Tolylrhodaninsäure: Darstg. durch Kondensation von Dimethyl *p*-Aminobenzaldehyd und ν-*m*-Tolylrhodaninsäure, Eig., Zus. R. Andreasch. 404.

p-**Dimethylamino-α-Bromzimtsäure:** Darstg. aus dem Ester durch Verseifung, Eig., Zus. L. Weil. 905.

p-**Dimethylamino-α-Bromzimtsäuremethylester:** Darstg. aus dem Dibromid des *p*-Dimethylaminozimtsäuremethylesters, Eig., Zus., Verseifung zur Säure. L. Weil. 904 u. 905.

p-**Dimethylaminohydrozimtsäure:** Darstg. aus *p*-Dimethylaminozimtsäureäthylester durch Reduktion, Eig., Zus. L. Weil. 901.

p-**Dimethylaminozimtsäure:** Entstehung aus *p*-Dimethylaminobenzaldehyd, Kaliumacetat und Essigsäureanhydrid. Darstg. aus dem Methyl-, sowie aus dem Äthylester durch Verseifung, Eig., Zus. L. Weil. 899 u. f.

p-**Dimethylaminozimtsäureäthylester:** Darstg. aus *p*-Dimethylaminobenzaldehyd, Natrium und Essigsäureäthylester, Eig., Zus., Pikrat. L. Weil.

p-**Dimethylaminozimtsäureäthylester:** Überführung durch Reduktion in *p*-Dimethylaminohydrozimtsäure. L. Weil. 908.

p-**Dimethylaminozimtsäuremethylester:** Darstg. aus *p*-Dimethylaminobenzaldehyd, Natrium und Essigsäuremethylester, Eig., Zus., Dibromid. L. Weil. 902—904.

Dinaphthyldichinhydron: Entstehung desselben bei der Einwirkung von 2 Molekülen β-Hydronaphthochinon auf 1 Molekül Benzochinon neben Hydrochinon, Zus., W. Siegmund. 1095—1097.

Dimethyldiphenylcarbazid: Darstg. durch Einwirkung von Harnstoff (1 Mol) auf *as*-Methylphenylhydrazin (2 Mole), Eig., Zus. H. Milrath. 918 u. 919.

Pr-**3, 3-Dimethyl-α-Naphthindolinon:** Darstg. aus dem α-Naphthylhydrazid der Isobuttersäure durch Abspaltung von Ammoniak, Eig., Zus., Laktamäther, Acetylprodukt. D. Lieber. 422 u. f.

Pr-**3, 3-Dimethyl-β-Naphthindolinon:** Darstg. aus dem Isobuttersäure-β-Naphthylhydrazid durch Abspaltung von Ammoniak, Eig., Zus., Laktamäther, Acetylprodukt. D. Lieber. 426—429.

Dimethyloäthyloacetylaurincarbinol: Darstg. aus Dimethyloaurin durch Acetylierung, Eig., Zus. J. Herzig. 656 u. f.

Dimethyloaurin: Darstg., Eig., Zus., Hydrat, Acetylierung. J. Herzig. 653 u. f.

Dinitroanissäure: Verhalten bei der Destillation im Vakuum, Entstehung des Dinitroanissäuremethylesters, sowie der Dinitroparaoxybenzoesäure hierbei. J. Pollak u. H. Feldscharek. 147 u. 148.

Dinitroanissäuremethylester: Entstehung desselben bei der Destillation der freien Säure neben Dinitroparaoxybenzoesäure, Zus. J. Pollak u. H. Feldscharek. 148 und 149.

m-**Dinitrobenzol:** Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und Benzol. R. Kremann. 865 u. 866.

— Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und Phenanthren. R. Kremann. 876 u. 877.

o-**Dinitrobenzol:** Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und Benzol. R. Kremann. 866 u. 867.

— Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und Phenanthren. R. Kremann. 875 u. 876.

p-**Dinitrobenzol:** Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und Benzol. R. Kremann. 867 u. 868.

— Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und Phenanthren. R. Kremann. 877 u. 878.

Dinitrodimethoxybenzoesäure: Entstehung aus dem Ester durch Verseifung, Eig., Zus., R. Wegscheider u. H. Strauch. 562 u. 563.

Dinitrodimethoxybenzoesäureäthylester: Entstehung desselben bei der Nitrierung des Opiansäure-*n*-Äthylesters, Eig., Zus. R. Wegscheider, N. L. Müller u. E. Chiari. 738 u. 739.

Dinitrodimethoxybenzoesäuremethylester: Darstg. aus Hemipin-*a*-methylestersäure und rauchender Salpetersäure, Eig., Zus., Verseifung. R. Wegscheider u. H. Strauch. 561 u. f.

Dinitrodimethoxybenzoesäuremethylester: Entstehung desselben aus dem Nitroopiansäure-*n*-methylester durch Nitrierung, Eig., Zus. R. Wegscheider, N. L. Müller u. E. Chiari. 727 u. f.

Dinitroparaoxybenzoesäure: Entstehung derselben neben Dinitroanissäuremethylester bei der Destillation der Dinitroanissäure, Zus. J. Pollak u. H. Feldscharek. 148.

1, 2, 4-Dinitrotoluol: Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und Benzol. R. Kremann. 870 u. 871.

— Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und Phenanthren. R. Kremann. 884 u. 885.

1, 2, 6-Dinitrotoluol: Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und Phenanthren. R. Kremann. 883 u. 884.

— Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und Benzol. R. Kremann. 872.

1, 3, 4-Dinitrotoluol: Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und Benzol. R. Kremann. 873.

— Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und Phenanthren. R. Kremann. 885 u. 886.

Diopsid: Ermittlung der Erstarrungskurven chemischer Mischungen dieses Silikats mit dem Labrador. E. Dittler. 1052 u. f.

— dunkler, eisenhaltiger: Untersuchung des Leitvermögens der Schmelze desselben. C. Doelter. 628 u. f.

— heller: Untersuchung des Leitvermögens der Schmelze desselben. C. Doelter. 625.

1, 3, 5-Dioxybenzoesäure: Entstehung derselben bei der Kalischmelze des Resoflavins, Eig., Zus., Überführung in den Methylester, in Dimethoxybenzoesäure sowie den Dimethoxybenzoesäuremethylester. J. Herzig u. S. Epstein. 663 u. f.

1, 3, 5-Dioxybenzoesäuremethylester: Darstg., Eig., Zus. J. Herzig u. S. Epstein. 668 und 669.

3, 4-Dioxybenzol-2-indolindigo: Darstg. aus Pyrogallol und Isatinchlorid, Eig., Zus. P. Friedlaender u. R. Schuloff. 392 u. 393.

2, 3-Dioxynaphthalin: Krystallform desselben. W. Siegmund. 1099.

4-Diphenylamin-2-indolindigo: Darstg. aus Oxydiphenylamin und Isatinchlorid, Eig., Zus. P. Friedlaender u. R. Schuloff. 391.

Dipicolinsäure: Nachweis, daß dieselbe ohne Lösungsmittel nicht mit Jodmethyl reagiert, hingegen in alkoholischer Lösung den Dimethylester liefert. R. Turnau. 849 u. 850.

Dipicolinsäuredimethylester: Darstg., Eig., Zus. R. Turnau. 849 u. 850.

E.

Edelsteine: Einwirkung von Röntgenstrahlen auf die Farben derselben. C. Doelter. 1149 u. f.

— Einwirkung von Radiumstrahlen auf die Farben derselben. C. Doelter. 1153 u. f.

Edelsteinfärbemittel: Chemische Natur derselben. C. Doelter. 1165—1167.
Edestin: Reinigung durch Umkristallisieren, Zus., Desamidierung. W. Traxl. 60 u. f.
— Bestimmung der bei der Hydrolyse desselben entstehen den Hexonbasen (Histidin, Arginin und Lysine). W. Traxl. 65 u. f.
— Verlauf der Abspaltung des Amidstickstoffes aus diesem Proteïn. Zd. H. Skraup u. E. v. Hardt-Stremayr. 260 u. 261.
Eieralbumin (krystallisiertes): Verlauf der Abspaltung des Amidstickstoffes aus demselben. Zd. H. Skraup u. E. v. Hardt-Stremayr. 262.
Eisen-Bromsalicylsäureverbindung $[Fe_4O(OH)(C_7H_4BrO_3)_9]$: Darstg. aus 5-bromsalicylsaurem Natrium und Eisenchlorid in der Hitze, Eig., Zus., Überführung in die Äthylesterverbindung. K. Hopfgartner. 706 u. 707.
— $[Fe_4O(OH)(C_7H_4BrO_3)_8(C_7H_4BrO_3C_2H_5)]$: Darstg. dieser Äthylesterverbindung aus $Fe_4O(OH)(C_7H_4BrO_3)_9$ durch Erhitzen mit Alkohol, Eig., Zus. K. Hopfgartner. 707.
— $[Fe(OH)(C_7H_4BrO_3)_2+{}^1/_2H_2O]$: Darstg. aus bromsalicylsaurem Natrium und Eisenchlorid bei Zimmertemperatur, Eig., Zus. K. Hopfgartner. 708.
Eisen-*p*-Oxybenzoesäureverbindung $[Fe(OH)(C_7H_5O_3)_2+H_2O]$: Darstg. aus *p*-oxybenzoesaurem Natrium und Eisenchlorid bei Zimmertemperatur, Eig., Zus. K. Hopfgartner. 708 u. 709.
Eisen-Salicylaldehydverbindung $[Fe(C_7H_5O_2)_3]$: Darstg., Eig., Zus. K. Hopfgartner. 709 u. 710.
Eisen-Salicylsäureverbindung $[Fe(OH)(C_7H_5O_3)_2+H_2O]$: Darstg. aus Ferrichlorid und Natriumsalicylat in der Kälte, Eig., Zus., Löslichkeitsverhältnisse, Entstehung aus der Verbindung $Fe_4O(OH)(C_7H_5O_3)_9$ durch Wasser. K. Hopfgartner. 692—699.
— $[Fe_4O(OH)(C_7H_5O_3)_9]$: Darstg. aus Ferrichlorid und Natriumsalicylat in der Hitze, Eig., Zus., Überführung durch Behandlung mit Wasser in $Fe(OH)(C_7H_5O_3)_2+H_2O$. K. Hopfgartner. 696 u. f.
— $[Fe_4O(OH)(C_7H_5O_3)_9]$: Entstehung derselben aus $Fe(OH)(C_7H_5O_3)_2+H_2O$ beim Erhitzen mit Salicylsäure. K. Hopfgartner. 700
— $[Fe(OH)(C_7H_5O_3)_2+H_2O]$: Überführung derselben durch Erhitzen mit Salicylsäure in $Fe_4O(OH)(C_7H_5O_3)_9$. K. Hopfgartner 700.
— $[Fe_4O(OH)(C_7H_5O_3)_8(C_7H_4O_3C_2H_5)$ oder $Fe_4(OH)_3(C_7H_5O_3)_8(C_7H_4O_3.C_2H_5)]$: Entstehung aus $(Fe(OH)(C_7H_5O_3)_2+H_2O$ durch Einwirkung von Salicylsäureester. K. Hopfgartner. 700 u. 701.
— $[Fe_4(OH)_3.(C_7H_5O_3)_9]$: Darstg. aus Eisenchlorid; Salicylsäure und Natriumacetat, Eig., Zus. K. Hopfgartner. 703 u. 704.
— $[Fe_4O(OH)(C_2H_3O_2)(C_7H_5O_3)_8]$: Darstg. aus Eisenchlorid, Natriumacetat und Salcylsäure, Eig., Zus. K. Hopfgartner. 704 u. 705.
Eläolith: Ermittlung der Erstarrungskurven der Mischungen dieses Minerals und des Ägirins. E. Dittler. 1041 u. f.
Elektrokondensierte Körper: Sauerstoffabsorption derselben. S. M. Losanitsch. 753—762.

Ellagsäure: siehe unter Ätherester der Ellagsäure.

— Überführung derselben durch Einwirkung von Diazomethan in die Tetramethyloellagsäure. J. Herzig u. J. Polak. 267.

— Entstehung derselben durch Entmethylierung der Biphenyl, 1, 2, 3, 6, 7, 8-methoxy-5, 10-carbonsäure, Identifizierung durch das Acetylprodukt. J. Herzig u. J. Polak. 272 u. 273.

— Künstliche Darstellung derselben durch Einwirkung von Ammoniak auf den Gallussäuremethyl- oder -äthylester oder auf Tannin bei Gegenwart von Luft. J. Herzig u. J. Polak. 277—280.

Emanation: Reinigung derselben, Messungen ihrer Radioaktivität, Volumänderungen der Emanation, Bemerkungen, die Kondensation der Emanation betreffend. E. Rutherford. 995—1012.

— Ermittlung des Volums der pro Gramm Radium abgegebenen Emanation. E. Rutherford. 1003—1009.

Erden seltene: Zur Kenntnis der Magnetisierungszahlen derselben. St. Meyer. 1017—1022.

Ergosterinartiger Körper $C_{26}H_{44}O+H_2O$: Isolierung desselben aus dem *Trametes suaveolens* Fr., Zus., Eig. J. Zellner. 47 u. 48.

Ergosterine: Nachweis derselben im unechten Feuerschwamm. J. Zellner. 1174 u. 1175.

Essigsäure: Dargestellt in Form ihres Silbersalzes aus Acetaldehyd zur Identifizierung. G. Mossler. 584.

— stark verdünnte: acetylierende Wirkung derselben auf Phenylhydrazin. H. Milrath. 339—341.

Esterumsetzung katalytische: Versuche über den Einfluß des Wassergehaltes des Alkohols auf diese Reaktion bei 60°. R. Kremann. 36 u. f.

F.

Farbstoff $C_{18}H_{11}O_2N$: von *p*-chinoider Struktur, Entstehung desselben neben 2-Naphthalin-2-indolindigo aus Isatinchlorid und α-Naphthol. A. Bezdzik u. P. Friedlaender. 379 u. 380.

— $C_{18}H_{10}O_2NCl$: Entstehung desselben aus Isatinchlorid und 2-Chlor-α-naphthol, Eig., Zus. A. Bezdzik u. P. Friedlaender. 380 u. 381.

Fe-Diopsid: Ermittlung der Erstarrungskurven der Mischungen dieses Minerals mit Labrador. E. Dittler. 1047 u. f.

Ferment diastatisches: Nachweis eines solchen im unechten Feuerschwamm. J. Zellner. 1179—1182.

— fettspaltendes: Nachweis eines solchen im unechten Feuerschwamm. J. Zellner. 1178 u. 1179.

— glukosidspaltendes: Anwesenheit desselben im *Trametes suaveolens* Fr. J. Zellner. 51 u. f.

— glykosidspaltendes: Nachweis eines solchen im unechten Feuerschwamm. J. Zellner. 1183.

Ferroammoniummalonat: Darstg. aus Ferrojodür und malonsaurem Ammon. Eig., Zus. [$Fe(NH_4)_2(C_3H_2O_4)_2+2H_2O$]. A. Scholz. 444.

Ferrokaliummalonat: Darstg. aus Ferrojodür und Kaliummalonat, Eig., Zus. [$FeK_2(C_3H_2O_4)_2+2H_2O$]. A. Scholz. 441 u. 442.

Ferrokaliumoxalat: siehe unter Kaliumferroxalat.

Ferriacetat: Entstehung desselben beim Versuch das Kaliumferriacetat darzustellen, Eig., Zus. $Fe(C_2H_3O_2)_3$. A. Scholz. 447.

Ferriammoniummalonat: Darstg., Eig., Zus. [$Fe_2(NH_4)_6(C_3H_2O_4)_6+4H_2O$]. A. Scholz. 445.

Ferrikaliummalonat: Darstg., Eig., Zus. [$Fe_2K_6(C_3H_2O_4)_6+4H_2O$]. A. Scholz. 442 u. 443.

Ferrikaliumoxalat: siehe unter Kaliumferrioxalat.

Ferrinatriummalonat: Darstg., Eig., Zus. [$Fe_2Na_6(C_3H_2O_4)_6+4H_2O$]. A. Scholz. 444.

Ferrisalz, basisches der Fumarsäure: Entstehung desselben beim Versuch zur Darstellung eines Ferrikaliumsalzes, Eig., Zus. A. Scholz. 448.

— basisches der Glutarsäure: Entstehung desselben bei Versuchen zur Herstellung des Kaliumferrisalzes der Glutarsäure, Eig., Zus. [$FeOH(C_5H_6O_4)_2$]. A. Scholz. 446.

— basisches der Maleinsäure: Entstehung desselben beim Versuch zur Darstellung eines Ferrikaliumsalzes, Eig., Zus. A. Scholz. 449.

Ferrisuccinat, basisches: Entstehung desselben bei den Versuchen zur Darstellung eines Ferrikaliumsuccinats, Zus. [$Fe(OH)(C_4H_4O_4)_2$]. A. Scholz. 445 u. 446.

Fett aus *Trametes suaveolens* Fr.: Eig. J. Zellner. 47.

Fette: Theorie der Verseifung derselben. R. Fanto u. M. Stritar. 299 u. f.

Feuerschwamm, unechter (*Polyporus igniarius* Fr.): Aschengehalt und Zus. der Asche, Nachweis von Ergosterinen in dem Pilz, ferner eines Phlobaphens, von Mannit, von Glukose und einem Gerbstoff, Nachweis von Gips im Pilze. J. Zellner. 1171 u. f.

— unechter (*Polyporus igniarius* Fr.): Nachweis eines fettspaltenden, eines diastatischen Fermentes und eines glykosidspaltenden Fermentes in demselben, Isolierung von Amanitol aus demselben. J. Zellner. 1178 u. f.

Flavellagsäure: Methylierung derselben mit Diazomethan, Entstehung eines Pentamethyloderivates hierbei. J. Herzig u. R. Tscherne. 289.

Fleischextrakt: Darstg. von inosinsaurem Baryt sowie von Karnin aus demselben. F. Haiser u. F. Wenzel. 160 u. f.

Flüssigkeitsmengen, kleine: polarimetrische Versuche mit denselben unter Anwendung von Kapillaren J. Donau 333 u. f.

— kleine: Spektroskopische Versuche mit denselben. J. Donau. 959—963.

Fluoren: Entstehung desselben aus Resoflavin durch Zinkstaubdestillation. J. Herzig u. R. Tscherne. 288.

Fontaktoskop: Anwendung zur Bestimmung der Radioaktivität von Quellen. M. Bamberger. 1131 u. f.

Fumarsäure, Ferrisalz basisches derselben: siehe unter Ferrisalz, basisches der Fumarsäure.

G.

Gallussäure: Über das Oxydationsprodukt derselben mit Persulfat (Flavellagsäure). J. Herzig u. R. Tscherne. 289—294.

Gallussäureäthylester: Überführung desselben durch Einwirkung von Ammoniak und Luft in Ellagsäure. J. Herzig u. J. Polak. 278.

Gallussäuremethylester: Überführung desselben durch Einwirkung von Ammoniak und Luft in Ellagsäure. J. Herzig u. J. Polak. 279.

Gelatine: Verlauf der Abspaltung des Amidstickstoffes aus derselben. Zd. H. Skraup. u. E. v. Hardt-Stremayr. 261 u. 262.

— Vollständige Hydrolyse derselben, Bestimmung von Glutaminsäure, Glykokoll, Histidin, Arginin und Lysin in den Produkten der Hydrolyse. Zd. H. Skraup u. F. Hummelberger. 458—459.

— Eigenschaften der durch vorsichtige Hydrolyse aus derselben gewinnbaren Albumosen und Pentone, Bestimmung der bei der Hydrolyse der letzteren entstehenden Mengen an Glutaminsäure, Glykokoll und der Hexonbasen. Zd. H. Skraup u. F. Hummelberger. 466—469.

Gerbstoff, eisenbläuender: Nachweis eines solchen im unechten Feuerschwamm. J. Zellner. 1177 u. 1178.

Glukosamin, salzsaures: Entstehung desselben aus dem aus *Boletus edulis* gewinnbaren Chitin durch Hydrolyse mit Salzsäure. R. Scholl. 1032 u. 1033.

Glukose: Anwesenheit derselben im *Trametes suaveolens* Fr., Identifizierung durch das Osazon. J. Zellner. 48 u. 49.

— Isolierung derselben aus dem unechten Feuerschwamm. J. Zellner. 1177.

Glukosidspaltendes Ferment: siehe unter Ferment.

Glutaminsäure: Bestimmung der bei der vollständigen Hydrolyse der Gelatine sowie bei der Hydrolyse der aus der Gelatine gewinnbaren Albumosen und Peptone entstehenden Glutaminsäuremengen. Zd. H. Skraup u. F. Hummelberger. 458 u. f.

Glykokoll: Bestimmung der bei der vollständigen Hydrolyse der Gelatine entstehenden Glykokollmenge sowie der Mengen von Glykokoll, die bei der Hydrolyse der aus der Gelatine gewinnbaren Albumosen und Peptone entstehen. Zd. H. Skraup u. F. Hummelberger. 458 u. f.

Glyzerin: Versuche über die katalytische Beschleunigung der Reaktion $C_3H_5(OH)_3 + 3\,C_2H_5OOC_2H_3 \rightarrow C_3H_5(OOC_2H_3)_3 + 3\,C_2H_5OH$ durch Hydroxylionen bei 25°. R. Kremann. 32 u. f.

— Darstg. der Äther desselben mit Phenol, den drei Kresolen und den beiden Naphtholen. P. Živkovič. 951 u. f.

Glyzerinester: Theorie der Verseifung derselben. R. Wegscheider. 63—134.

— Notiz zu der Abhandlung, »Theorie der Verseifung der Glyzerinester«. 233 u. 234.

Glyzerinmono-*m*-Kresoläther: Darstg. aus Glyzerin und *m*-Kresol, Eig., Zus., P. Živkovič. 954 u. 955.

Glyzerinmono-*o*-Kresoläther: Darstg. aus Glyzerin und *o*-Kresol, Eig., Zus., P. Živkovič. 953 u. 954.

Glyzerinmono-*p*-Kresoläther: Darstg. aus Glyzerin und *p*-Kresol, Eig., Zus. P. Živkovič. 955.

Glyzerinmono-α-Naphthyläther: Darstg. aus Glyzerin und α-Naphthol, Eig., Zus. P. Živkovič. 956.

Glyzerinmono-β-Naphthyläther: Darstg. aus Glyzerin und β-Naphthol, Eig., Zus. P. Živkovič. 957.

Glyzerinmonophenyläther: Darstg. aus Phenol und Glyzerin, Eig., Zus. P. Živkovič. 952 u. 953.

Golddoppelsalz des Betaïns der α-Amino-*n*-capronsäure: Darstg., Eig., Zus. H. Kudielka. 356 u. 357.

— des Hypoxanthins: Dargestellt zur Identifizierung, Zus. F. Haiser u. F. Wenzel. 164.

— des 2-Methylamino-4-Amino-2-Methylpentans: Darstg., Eig., Zus. M. Kohn u. O. Morgenstern. 521.

Guanidin: Verbindung desselben mit Krystallponceaufarbsäure, Darstg., Eig., Zus., Zerlegung des Salzes. L. Radlberger 940 u. f.

— Ponceau-2*G*-saures, Darstg., Eig., Zus. L. Radlberger. 944 u. 945.

— Chromotron-2*R*-saures, Darstg., Eig., Zus. L. Radlberger. 945 u. 946.

— orange-II-Farbsaures, Darstg., Eig., Zus. desselben. L. Radlberger. 946 u. 947.

— orange-IV-saures, Darst., Eig., Zus. L. Radlberger. 947 u. 948.

H.

Harn: Ermittlung der Bedingungen, unter denen man aus Harn durch Einwirkung von Essigsäure und Phenylhydrazin Phenylsemicarbazid gewinnen kann. H. Milrath. 346—348.

Harnstoff: zyklischer der 2-Methylamino-4-Amino-2-Methylpentanz: Darstg. aus dem Diamin und Diäthylcarbonat, Eig., Zus. M. Kohn. u. O. Morgenstern. 522 u. 523.

***a*-Hemipinmethylestersäure:** Nitrierung derselben, Entstehung eines Körpers $C_{11}H_{11}O_8N$ hierbei. R. Wegscheider u. P. v. Rušnov. 554 u. 555.

***b*-Hemipinmethylestersäure:** Nitrierung derselben, Nachweis, daß hierbei die Nitrohemipin-*a*-methylestersäure entsteht. R. Wegscheider u. P. v. Rušnov. 553 u. 554.

Hemipinsäure: Veresterung derselben mit Diazomethan, Entstehung des Neutralesters sowie der Hemipin-*a*-methylestersäure hierbei. R. Wegscheider u. H. Gehringer. 529.

Hexonbasen: Bestimmung der bei der vollständigen Hydrolyse der Gelatine entstehenden Mengen an denselben, Bestimmung der Hexonbasen, die bei der Hydrolyse der aus der Gelatine gewinnbaren Albumosen und Peptone entstehen. Zd. H. Skraup u. F. Hummelberger. 458 u. f.

Hexylamin: Mikrochemischer Nachweis. A. Bolland. 976.

Histidin: Bestimmung der aus Edestin sowie aus Desamidoedestin bei der Hydrolyse entstehenden Histidinmenge. W. Traxl. 65—68.

Hydrat des Dimethyloaurins: Darstg., Eig., Zus. J. Herzig. 655 u. 656.

Hydrate der Selensäure: siehe unter Selensäure.

Hydrochinon: Entstehung desselben bei der Einwirkung von 2 Molekülen β-Hydronaphthochinon auf 1 Molekül Benzochinon neben Dinaphtyldichinhydron. W. Siegmund. 1095—1097.

β-(1, 2)-Hydronaphthochinon: Einwirkung desselben auf 1 Molekül Benzochinon, Entstehung von Hydrochinon hierbei neben Naphthochinon. W. Siegmund. 1093 u. 1094.

β-Hydronaphthochinon: Einwirkung desselben auf 2 Moleküle Benzochinon; Entstehung des gewöhnlichen Chinhydrons hierbei neben β-Naphthochinon. W. Siegmund. 1094 u. 1095.

— Einwirkung zweier Moleküle desselben auf 1 Molekül Benzochinon, Entstehung des Dinaphthylchinhydrons hierbei neben Hydrochinon. W. Siegmuud. 1095 - 1097.

2, 3-Hydronaphthochinon: Vereinigung desselben mit Benzochinon zum gemischten Chinhydron. W. Siegmund. 1097—1099.

Hydroxylionen: Versuche über die katalytische Beschleunigung der Reaktion $C_3H_5(OH)_3 + 3\,CH_3.COOC_2H_5 \rightarrow 3\,C_2H_5OH + C_3H_5(O.COCH_3)_3$ durch dieselben bei 25°. R. Kremann. 32 u. f.

Hydrozimtsäure: Versuche über die durch Trichloressigsäure katalysierte Veresterung der Hydrozimtsäure in wasserarmem wie auch in wasserreicherem Alkohol. A. Kailan. 818.

Hyoscin: Mikrochemischer Nachweis. A. Bolland. 987.

Hypoxanthin: Nachweis, daß dasselbe sowie das Inosin Bestandteile des Karnins sind, Identifizierung durch Analyse sowie durch Analyse des Golddoppelsalzes. F. Haiser u. F. Wenzel. 162 u. f.

— Nachweis, daß dasselbe aus Inosin bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure neben einer Pentose entsteht. F. Haiser u. F. Wenzel. 172—175.

I.

Indoxyl: Einwirkung desselben auf Thionaphthenchinon, Entstehung des 3-Thionaphthen-2-indolindigos hierbei. A. Bezdzik und P. Friedlaender. 375 u. 376.

— Vereinigung desselben mit Acenaphthenchinon zum Acenaphthenindolindigo. A. Bezdzik und P. Friedlaender. 385.

Inosin: Nachweis, daß dasselbe sowie auch das Hypoxanthin die Bestandteile des Karnins sind, Darst. ausgehend vom Karnin, Eig., Zus., Triacetylderivat, optisches Drehungsvermögen, Molekulargewicht, Spaltung mittels verdünnter Schwefelsäure in Hypoxanthin und eine Pentose. F. Haiser und F. Wenzel. 165 u. f.

Iridium: Zerstäubung desselben in Kohlensäure von verschiedenem Druck. F. Emich. 1083.

— Zerstäubung desselben in Wasserdampf von verschiedenem Druck. F. Emich. 1084.

— Vergleichende Versuche über die Zerstäubung desselben in Kohlendioxyd und Wasserdampf. F. Emich. 1085.

Isatin: Vereinigung desselben mit Oxythionaphthen zum 2-Thionaphthen-3-indolindigo. A. Bezdzik und P. Friedlaender. 376 u. 377.

Isatinanilid: Vereinigung desselben mit α-Naphthol zum 2-Naphthalin-2-indolindigo. A. Bezdzik und P. Friedlaender. 378 u. 379.

— Vereinigung desselben mit Oxythionaphthen zum 2-Thionaphthen-2-Indolindigo. A. Bezdzik u. P. Friedlaender. 377 u. 378.

— Kondensation desselben mit Monomethyl-1, 4-dioxynaphthalin zum 4-Methoxy-2-naphthalin-2-indolindigo. A. Bezdzik u. P. Friedlaender. 383 u. 384.

Isatinchlorid: Vereinigung desselben mit Oxythionaphthen zum 2-Thionaphthen-2-Indolindigo. A. Bezdzik u. P. Friedlaender. 377 u. 378.

— Einwirkung desselben auf α-Naphthol Entstehung von 2-Naphthalin-2-indolindigo hierbei neben dem *p*-chinoiden Farbstoff $C_{18}H_{11}O_2N$. A. Bezdzik u. P. Friedlaender. 379 u. 380.

— Einwirkung desselben auf das 2-Chlor-α-naphthol, Entstehung des *p*-chinoiden Farbstoffes $C_{18}H_{10}O_2NCl$ hierbei. A. Bezdzik u. P. Friedlaender. 380 u. 381.

— Vereinigung desselben mit Resorcinmonomethyläther zum 4-Methoxybenzol-2-indolindigo. P. Friedlaender u. R. Schuloff. 388 u. 389.

— Vereinigung desselben mit *m*-Oxydiphenylamin zum 4-Diphenylamin-2-indolindigo. P. Friedlaender u. R. Schuloff. 391.

— Einwirkung desselben auf β-Naphthol, Entstehung des 1-Napthalin-2-indolindigos hierbei. A. Bezdzik u. P. Friedlaender. 381 u. 382.

— Vereinigung desselben mit Rezorcin zum 4-Oxybenzol-2-indolindigo. P. Friedlaender u. R. Schuloff. 387 u. 388.

— Einwirkung desselben auf Pyrogallol, Entstehung des 3, 4-Dioxybenzol-2-indolindigos hierbei. P. Friedlaender u. R. Schuloff. 392 u. 393.

— Vereinigung desselben mit Brenzkatechin zum 3-Oxybenzol-2-indolindigo. P. Friedlaender u. R. Schuloff. 392.

Isoamylanim: Mikrochemischer Nachweis. A. Bolland. 975.

Isobutylamin: Mikrochemischer Nachweis. A. Bolland. 974 u. 975.

Isobuttersäureanhydrid: Einwirkung desselben auf α-Naphtylhydrazin, Entstehung des Hydrazids neben dem isobuttersauren Salz des Hydrazins. D. Lieber. 422.

Isobuttersäureanhydrid: Darst. des β-Naphtylhydrazids der Isobuttersäure aus demselben und β-Naphtylhydrazin. D. Lieber. 426.

Isobuttersaures Silber: Dargestellt zur Identifizierung, Zus. G. Mossler. 75 u. 76.

Isobutylaldehyd: Entstehung desselben neben Blausäure aus dem α-Bromisovaleriansäureamid durch Einwirkung von Alkali, Identifizierung durch Überführung in isobuttersaures Silber. G. Mossler. 75 u. 76.

Isonikotinsäurejodhydrid: Darst., Eig., Zus. R. Turnau. 851 u. 852.

Isopropylbiphenyl dicarbonsäure: Entstehung derselben aus Retenketon neben Methylisopropylbiphenyl-2-carbonsäure, Eig., Methylester, Silbersalz. P. Lux. 772 u. f.

Isovaleriansäure: Entstehung derselben neben sehr geringen Mengen von *n*-Valeriansäure bei der Oxydation des Leucins aus Kaseïn, Identifizierung durch Löslichkeit und Analyse des Kalksalzes. F. Heckel. 19 u. 21.

J.

Jodhydrid basisches der α, α'-Methylpicolinsäure: Darst., Eig., Zus., Entstehung desselben bei der Einwirkung von Jodmethyl auf die Säure. R. Turnau. 846 u. f.

K.

Kali: Anwesenheit desselben in chilenischen Caliches. F. W. Dafert. 235 u. f.

Kaliumferrimalonat siehe unter Ferrikaliummalonat.

Kaliumferrioxalat: Darstg., Eig., Zus. $[Fe_2K_6(C_2O_4)_6+6H_2O]$. A. Scholz. 440 u. 441.

Kaliumferromalonat siehe unter Ferrokaliummalonat.

Kaliumferrooxalat: Darstg., Eig., Zus. $[FeK_2(C_2O_4)_2+H_2O]$. A. Scholz. 439 u. 440.

Kalksalz der Isovaleriansäure: Darstgestellt zur Identifizierung, Zus., Löslichkeit F. Heckel. 19 u. 21.

Kalksalz der *n*-Valeriansäure: Darstgestellt zur Identifizierung, Zus., Löslichkeitsbestimmung. F. Heckel. 19 u. 20.

— Darstgestellt zur Identifizierung, Zus., Löslichkeitsbestimmung. M. Samec. 57 u. 58.

Kalorimeter: Beschreibung des zur Messung der Wärmeproduktion des Radiums verwendeten Kalorimeters. E. v. Schweidler u. F. V. Hess. 857.

Kampfer: Oxydation desselben mit konzentrierter Schwefelsäure und Quecksilber, Entstehung von Rhizocholsäure hierbei. H. Schrötter u. R. Weitzenböck. 396 u. 397.

Kampfersäure: Veresterung derselben mittels Diazomethan, Entstehung des Neutralesters hierbei neben einem Gemisch, das wahrscheinlich beide Estersäuren enthält. R. Wegscheider u. H. Gehringer. 530.

Kapillaren: Anwendung solcher zu polarimetrischen Versuchen mit sehr kleinen Flüssigkeitsmengen. J. Donau. 333 u. f.

Karnin: Darstellung aus Fleischextrakt, Analyse, Eig., Nachweis, daß Karnin ein Gemenge von Hypoxanthin und Inosin ist, Acetylierung des Karnins, Überführung des Karnins durch Acetylierung in Acetylinosin. F. Haiser u. F. Wenzel. 160 u. f.

Kaseïn: Leucin aus demselben siehe unter Leucin.

— Verlauf der Abspaltung des Amidstickstoffes aus diesem Proteïn. Zd. H. Skraup u. E. v. Hardt-Stremayr. 259 u. 260.

Ketone: Entstehung derselben, beziehungsweise von Aldehyden neben Blausäure aus α-bromsubstituierten Fettsäureamiden bei der Einwirkung von Alkalien. G. Mossler. 69 u. f.

Kobaltsalz der α-Amino-*n*-capronsäure: Darstg., Eig., Zus., Löslichkeit. H. Kudielka. 356.

Körper $C_{10}H_{14}O_4N_2S_3$(?): Entstehung desselben als Nebenprodukt bei der Darstellung der ν-Aminorhodaninsäure, (s. d.), Eig., Zus. R. Andreasch. 411 u. 412.

— $C_{10}H_{14}O_2$: Isolierung desselben aus den höheren Kondensationsprodukten des Acetaldehyd: Eig., Zus. S. Zeisel u. B. v. Bitto. 602 u. f.

— C_6H_8O: Isolierung eines solchen aus den Nebenprodukten der Crotonaldehyddarstellung, Eig., Zus., Halogenadditionsvermögen. S. Zeisel u. B. v. Bitto. 596 u. f.

— C_6H_8O: Isolierung dieses mit dem Voranstehenden Körper isomeren Produktes aus den höheren Kondensationsprodukten des Acetaldehyds, Eig., Zus. Halogenaddition. S. Zeisel u. B. v. Bittó. 599—802.

— $C_6H_9O_2N$: Entstehung desselben neben $C_7H_{11}O_2N$ bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das mittels der dunklen elektrischen Entladung aus Äthylen gewinnbare Kondensationsprodukt, Eig., Zus. M. Z. Jovitschitsch. 8 u. 9.

— $C_7H_{11}O_2N$: Entstehung desselben neben $C_6H_9O_2N$ bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das aus Äthylen mittels der dunklen elektrischen Entladung gewinnbare Kondensationsprodukt Eig., Zus. M. Z. Jovitschitsch. 8 u. 9.

— $C_{11}H_{11}O_8N$: Entstehung desselben aus der *a*-Hemipinmethylestersäure durch Nitrierung. R. Wegscheider u. S. v. Rušnov. 554 u. 555.

— $(C_{10}H_8O_5N_2)x$: Entstehung desselben bei der Einwirkung von Ammoniak auf Nitroopiansäure, Eig., Zus. R. Wegscheider, N. L. Müller u. E. Chiari. 746.

Kohlendioxyd: Über die Zerstäubung des Iridiums in demselben. F. Emich. 1077 u. f.

— Bemerkungen über die Fortsetzung der Versuche die Dichte desselben nach dem Ausströmungsverfahren zu bestimmen. F. Emich. 1077 u. f.

Kohlenoxyd: Nachweis, daß dasselbe neben Ameisensäure und Äthylen bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Chloroform entsteht. G. Mossler. 575 u. f.

— Entstehung desselben bei der Einwirkung von wässeriger Lauge in der Kälte sowie bei der Einwirkung von alkoholischer Lauge in der Wärme auf Trichlor isopropylalkohol. G. Mossler. 583 u. f.

Kohlenstoff: Über den rätselhaften Mangel an demselben bei den Kondensationsprodukten des Äthylens und des Acetylens. M. Z. Isoitschitsch. 1—4.
Konhydrin: Mikrochemischer Nachweis. A. Bolland. 985 u. 986.
Koniin: Mikrochemischer Nachweis. A. Bolland. 985.
Kornutin: Mikrochemischer Nachweis. A. Bolland. 987.
***m*-Kresol:** Überführung durch Einwirkung von Glyzerin in den Glyzerinmono-*m*-Kresoläther. P. Živkovič. 954 u. 955.
***o*-Kresol:** Überführung desselben durch Einwirkung von Glyzerin in den Glyzerinmono-*o*-Kresoläther. P. Živkovič. 953 u. 954.
***p*-Kresol:** Überführung desselben durch Einwirkung von Glyzerin in Glyzerinmono-*p*-Kresoläther. P. Živkovič. 955.
Krystallform: der 3-Nitrophtal-*a*-methylestersäure. V. v. Lang. 538.
— der 3-Nitrophtal-*b*-methylestersäure. V. v. Lang. 539.
Krystallponceaufarbsäure: Darstg., Eig., Zus. der Verbindung derselben mit Guanidin. L. Radlberger. 940—942.
— Darstg., Eig., Zus., L. Radlberger. 938.
— Darstg., Eig. und Zus. der Verbindung derselben mit Dicyandiamid. L. Radlberger. 942 u. 943.
— Darstg., Eig. und Zus. der Verbindung mit Melamin. L. Radlberger. 944.
Kupfernitratverbindung der α, ω-Aminoguanidincapronsäure: Darstg., Eig., Zus. F. Heckel. 782—784.
Kupfersalz der α-Amino-*n*-capronsäure: Darstg., Eig., Zus., Löslichkeit der Kupfersalze der optisch aktiven Komponenten der Säure. H. Kudielka. 354—355, 358.
— des Leucins: Darstgestellt, zur Identifizierung, Eig., Zus. F. Heckel. 17 u. 18.

L.

Labrador: Bestimmung des Schmelzpunktes des künstlichen chemisch-reinen Labradors. E. Dittler. 1056.
Labrador-Diopsid: Ermittelung der Erstarrungskurven chemischer Mischungen dieser beiden Silikate. E. Dittler. 1052 u. f.
Labrador-Fe-Diopsid: Ermittelung der Erstarrungskurven von Mischungen dieser Minerale. E. Dittler. 1047 u. f.
Labradorit: Untersuchung des Leitvermögens der Schmelze desselben C. Doelter. 621 u. f.
Labrador-Nephelin: Ermittelung der Erstarrungskurven chemischer Mischungen dieser beiden Silikate. E. Dittler. 1064 u. f.
— Ermittelung der Erstarrungskurven eines Gemenges dieser beiden Minerale. E. Dittler. 1060 u. f.
Laktamäther des *Pr*-3, 3-Dimethyl-α-Naphthindolinons: Darstg., Eig., Zus. D. Lieber. 424 u. 425.
— des *Pr*-3, 3-Dimethyl-β-Naphthindolinons: Darstg., Eig., Zus. D. Lieber. 428.

Lakton der 2-Amino-2, 4-Dimethylpentan-4-ol-1-Säure: Darstg., aus Diacetonalkohol, Eig., Zus. Phenylthioharnstoff. M. Kohn. 512 u. f.

— der Biphenyl-2, 3, 6, 7, 8-methoxy-5-carboxymethyl-1-hydroxy-10-säure: Entstehung desselben bei der Einwirkung von Kali und Jodmethyl auf Tetramethylo-ellagsäure als Nebenprodukt, Eig., Zus. Verseifung zur Biphenyl 2, 3, 6, 7, 8-methoxy-1-hydroxy-5, 10-carbonsäure. J. Herzig u. J. Polak. 273 u. f.

— der 2-Dimethylamino-2, 4-Dimethylpentan-4-ol-1-Säure: Darstg. aus Diacetonalkohol, Chloroplatinat, Addition von Jodmethyl. M. Kohn. 515 u. f.

— der 2-Methylamino-2, 4-Dimethylpentan-4-ol-1-Säure: Darstg. aus Diacetonalkohol, Eig., Zus., Phenylthioharnstoff. M. Kohn. 514.

Leucin: Trennung desselben von Valin durch Umkrystallisieren der Chlorhydrate aus 50prozentiger Salzsäure, Identifizierung durch Darstg. und Analyse des Kupfersalzes. F. Heckel. 16—18.

— aus Kaseïn: Nachweis das dasselbe bei der Oxydation mit Permanganat geringe Mengen von *n*-Valeriansäure neben Isovaleriansäure liefert, daher außer Isobutylaminoessigsäure auch etwas α-Amino-*n*-Capronsäure enthält. F. Heckel. 19—21.

— aus Nackenband: Darstg. desselben aus Nackenband, Zus. des Chlorhydrates, Nachweis, daß das Leucin aus Nackenband bei der Oxydation mit Permanganat *n*-Valeriansäure liefert, daher auch α-Amino-*n*-capronsäure enthält. M. Samec. 55–58.

Leucinäthylester: Darst., Eig., Überführung in das Leucinimid. E. Krause. 1120 u. f.

Leucinchlorhydrat: Darstgestellt zur Identifizierung, Zus. M. Samec. 56.

Leucinimid: Darstellung aus dem Äthylester, Darstg. aus dem Leucin durch Erhitzen auf den Schmelzpunkt. E. Krause. 1120 u. 1121, 1126.

Leucylvalylanhydrid: Isolierung dreier Substanzen dieser Zusammensetzung aus den Produkten der Hydrolyse des Caseïns, Eig., Zus. der drei Substanzen, Drehungsvermögen. Zd. H. Skraup. 791 u. f.

Lysalbinsaures Natrium: Verlauf der Abspaltung des Amidstoffes aus demselben. Zd. H. Skraup u. E. v. Hardt-Stremayr. 262.

Lysin: Bestimmung der bei der Hydralyse des Edestim entstehenden Lysinmenge, Nachweis, daß sich bei der Hydrolyse des Desamidoedestims kein Lysin finden läßt. W. Traxl. 65—68.

Lysindichlorhydrat: Einwirkung von Cyanamidsilber auf dasselbe, Entstehung der α, ω-Aminognanidincapronsäure hierbei. F. Heckel. 779—785.

M.

Magnetisierungszahlen: seltener Erden, zur Kenntnis derselben. St. Meyer. 1017—1022.

Maleïnsäure: Ferrisalz basisches derselben siehe unter Ferrisalz basisches der Maleinsäure.

Mannit: Isolierung desselben aus dem unechten Feuerschwamm. J. Zellner. 1177.

Melamin: orange II-farbsaures, Darstg., Eig., Zus. L. Radlberger. 948.

— Verbindung desselben mit Krystallponceaufarbsäure, Darstg., Eig. und Zus. der Verbindung. L. Radlberger. 943 u. 944.

Mesityloxyd: Überführung desselben in die Aminopyrolidonderivate: Anhydrid der 2-Amino-4-Methylamino-2, 4-Dimethylpentan-1-Säure, Anhydrid der 2-Methylamino-4-Methylamino-2, 4-Dimethylpentan-1-Säure und Anhydrid der 2-Dimethylamino-4-Methylamino-2, 4-Dimethylpentan-1-Säure. M. Kohn. 501 u. f.

Metamethoxybenzoesäure: Dargestellt zur Identifizierung durch Verseifung ihres Methylesters, Zus. J. Pollak u. H. Feldscharek. 153 u. 154.

— Verhalten derselben beim Erhitzen, Entstehung ihres Methylesters hierbei. J. Pollak u. H. Feldscharek. 153 u. 154.

Metamethoxybenzoesäuremethylester: Entstehung desselben aus der Säure beim Erhitzen, Identifizierung durch Verseifung. J. Pollak u. H. Feldscharek. 153 u. 154.

***m*-Methoxybenzoesäure** siehe unter Metamethoxybenzoesäure.

4-Methoxybenzol-2-indolindigo: Darstg. aus Isatinchlorid und Resorcinmonomethyläther, Eig., Zus., Entstehung des *p*-Methoxy-*o*-oxybenzaldehyds mittels Natronlauge aus dem Farbstoff. P. Friedlaender u. R. Schuloff. 388—390.

Methoxylgruppe: Notiz über den Nachweis derselben sowie der Methylimidgruppe. J. Herzig. 295—297.

4-Methoxy-2-naphthalin-2-indolindigo: Darstg. aus Isatinanilid und Monomethyl-1, 4-dioxynaphthalin, Eig., Zus. Spaltung mittels Natronlauge in Anthranilsäure und 1-Oxy-4-methoxy-2-naphthaldehyd. A. Bezdzik u. P. Friedlaender. 383 u. 384.

Methyläther des β-Oxypyridinbetains: Darstg., Eig., Zus. A. Kirpal. 478.

Methylamin: Mikrochemischer Nachweis. A. Bolland. 969 u. 970.

2-Methylamino-4-Amino-2-Methylpentan: Darstg. durch Reduktion des Oxims des Methyldiacetonamins, Eig., Golddoppelsalz, Chloroplatinat, Pikrat, Zyklischer Harnstoff. M. Kohn u. O. Morgenstern. 520 u. f.

α-Methylbenzopyrazolon: Darstg. aus *as*-Methylphenylhydrazin und Harnstoff Eig., Zus. H. Milrath. 929 u. f.

— Darstg., ausgehend von der Anthranilsäure und Methylierung des Benzopyrazolons. H. Milrath. 934.

Methyldiacetonamin: Reduktion des Oxins desselben zum 2-Methylamino-4-Amino-2-Methylpentan. M. Kohn. 520 u. f.

β-Methylendioxybenzyliden-ν-*m*-Tolylrhodaminsäure: Darstg. durch Kondensation von Piperonal mit ν-*m*-Tolylrhodaninsäure, Eig., Zus. R. Andreasch. 405.

Methylester der Fluorenonmonocarbonsäure: Entstehung desselben bei der trockenen Destillation der Silbersalze der Biphenylenketondicarbonmethylestersäuren. P. Lux. 768 u. 769.

Methylester(isomere) der *o*-Benzoyl-*m*-nitrobenzoesäure: Darstg., Eig., und Zus. der beiden Ester. J. Rainer. 434—436.

— der Isopropylbiphenyldicarbonsäure: Darstg. Eig., Zus. P. Lux. 774.

— der Retenglykolsäure: Darstg., Eig., Zus. P. Lux. 770.

Methylguanidin: Mikrochemischer Nachweis. A. Bolland. 981.

Methylimidgruppe: Notiz über den Nachweis derselben sowie der Methoxylgruppe. J. Herzig. 295—297.

Methylisopropylbiphenyl-2-carbonsäure: Darstg. aus Retenketon sowie aus Retenchinon, Silbersalz, Trennung von der Isopropylbiphenyldicarbonsäure. P. Lux. 771 u. f.

as-**Methylphenylhydrazin**: Überführung desselben (2 Mole) durch Einwirkung von einem Mol Harnstoff in Dimethyldiphenylcarbazid. H. Milrath 918 u. 919.

— Überführung desselben durch Einwirkung von Harnstoff in das α-Methylbenzopyrazolon. H. Milrath. 929 u. f.

αα′-Methylpicolinsäure: Darstg., Eig., Jodhydrid, Chlorhydrid, Chlorid, Verhalten gegen Jodmethyl. R. Turnau. 846 u. f.

Methylsalicylsäure: Entstehung von Methylsalicylsäuremethylester und Salicylsäuremethylester bei der Destillation der Säure. J. Pollak u. H. Feldscharek. 151—153.

— Dargestellt zum Zwecke der Identifizierung aus dem Methylester durch Verseifung Zus. J. Pollak u. H. Feldscharek. 151—153.

Methylsalicylsäuremethylester: Entstehung desselben sowie von Salicylsäuremethylester bei der Destillation von Methylsalicylsäure Nachweis durch Verseifung. J. Pollak u. H. Feldscharek. 151—153.

Milchsäure: Entstehung geringer Mengen dieser Säure bei der Einwirkung von wässeriger wie auch bei der Einwirkung alkoholischer Lauge auf Trichlorisopropylalkohol. G. Mossler. 583 u. f.

Milchsaures Calcium: Dargestellt zur Identifizierung, Zus. G. Mossler. 587 u. 588.

Mineralquellen Tirols: Beiträge zur Kenntnis der Radieaktivität derselben. M. Bamberger. 317 u. f.

Monoacetylbenzylphenylhydrazin: Entstehung desselben aus *as*-Benzylphenylhydrazin bei der Einwirkung von verdünnter Essigsäure, Zus. H. Milrath. 913 u. 914.

Monoäthylophloroglucid: Darstg. aus Phloroglucid, Eig., Zus. J. Herzig u. R. Kohn. 681.

Monomethyl-1, 4-dioxynaphthalin: Kondensation desselben mit Isatinanilid zum 4-Methoxy-2-naphthalin-2-indolindigo. A. Bezdzik u. P. Friedlaender. 383 u. 384.

Monomethylophloroglucid: Darstg. aus Phloroglucid, Eig., Zus., Überführung durch Acetylierung in das Monomethylotetraacetylphloroglucid. J. Herzig u. R. Kohn. 680 u. 681.

Monomethylotetraacetylphloroglucid: Darstg. aus Monomethylophloroglucid durch Acetylierung, Eig., Zus. J. Herzig u. R. Kohn. 682.

Mykose: Isolierung derselben aus dem Trametes suaveolens Fr., Zus. J. Zellner. 48 u. 49.

N.

Nackenband: Über das Leucin aus demselben siehe unter Leucin.

1-Naphthalin-2-indolindigo: Darstg. aus β-Naphthol und Isatinchlorid, Eig., Zus. A. Bezdzik u. P. Friedlaender. 381 u. 382.

1-Naphthalin-2-indolindigo: Einwirkung von Natronlauge auf denselben, Entstehung von β-Naphthol-1-aldehyd hierbei neben Anthranilsäure. A. Bezdzik u. P. Friedlaender. 381 u. 382.

2-Naphthalin-2-indolindigo: Darstg. aus α-Naphthol und Isatinatilid, Eig., Zus. A. Bezdzik u. P. Friedlaender. 378 u. 379.

Naphtochinon: Entstehung desselben neben Hydrochinon bei der Einwirkung von Benzochinon auf β-Hydronaphtochinon Zus. W. Siegmund. 1093 u. 1094.

β-Naphtochinon: Entstehung desselben bei der Einwirkung von β-Hydronaphtochinon auf 2 Moleküle Benzochinon neben dem gewöhnlichen Chinhydron. W. Siegmund. 1094 u. 1095.

α-Naphthol: Vereinigung desselben mit Isatinanilid zum 2-Naphthalin-2-indolindigo. A. Bezdzik u. P. Friedlaender. 378 u. 379.

— Einwirkung von Isatinchlorid auf dasselbe, Entstehung von 2-Naphthalin-2-indolindigo hierbei neben dem *p*-chinoiden Farbstoff $C_{18}H_{11}O_2N$. A. Bezdzik u. P. Friedlaender. 379 u. 380.

— Überführung desselben durch Einwirkung von Glyzerin in den Glyzerinmono-α-Naphthyläther. P. Živkovič. 956.

β-Naphthol: Einwirkung desselben auf Isatinchlorid, Entstehung des 1-Naphthalin-2-Indolindigos hierbei. A. Bezdzik u. P. Friedlaender. 381 u. 382.

— Überführung desselben durch Einwirkung von Glyzerin in den Glyzerinmono-β-naphthyläther. P. Živkovič. 957.

α-Naphthol-2-aldehyd: Entstehung desselben aus 2-Naphthalin-2-indolindigo sieben Anthranilsäure bei der Einwirkung von Natronlauge. A. Bezdzik u. P. Friedlaender. 382 u. 383.

β-Naphthol-1-aldehyd: Entstehung desselben bei der Einwirkung von Ätznatron auf 1-Naphthalin-2-indolindigo neben Anthranilsäure, Zus. A. Bezdzik u. P. Friedlaender. 382 u. 383.

α-Naphtylhydrazid der Isobuttersäure: Darstg. aus Isobuttersäureanhydrid und α-Naphtylhydrazin, Überführung durch Abspaltung von Ammoniak in *Pr*-3, 3-Dimethyl-α-Naphtindolinon. D. Lieber. 422 u. f.

β-Naphtylhydrazid der Isobuttersäure: Darstg. aus Isobuttersäureanhydrid und β-Naphtylhydrazin, Eig., Zus., Überführung durch Abspaltung von Ammoniak in das *Pr*-3, 3-Dimethyl-β-Naphtindolinon. D. Lieber. 426 u. f.

Natriumferrimalonat siehe unter Ferrinatriummalonat.

Natriumhydroxydlösung alkoholische: Einfluß der Menge derselben auf die Äthylacetatbildung aus Diäthyldiacetylweinsäure und Diacetylweinsäure bei 60°. R. Kremann. 39 u. f.

Natriumsalz der Nitroopiansäure: Darstg., Eig., Zus. R. Wegscheider, N. L. Müller u. E. Chiari. 742.

Nephelin: Ermittelung der Erstarrungskurven von Mischungen dieses Minerals mit Labrador. E. Dittler. 1060 u. f.

— Ermittelung der Erstarrungskurven chemischer Mischungen dieses Silikates und des Labradors. E. Dittler. 1064 u. f.

Neurin: Mikrochemischer Nachweis. A. Bolland. 976 u. 977.

Neutrales chromsaures Äthylenbiguanid: Darstg., Eig. Zus. E. Dittler. 650 u. 651.

— pikrolonsaures Äthylenbiguanid: Darstg., Eig., Zus. E. Dittler. 651.

— schwefelsaures Äthylenbiguanid: Darstg., Eig., Zus. E. Dittler. 649 u. 650.

Nickelsalz der α-Amino-*n*-capronsäure: Darstg., Eig., Zus., Löslichkeit. H. Kudielka. 355 u. 356.

Nikotinsäurejodhydrid: Darstg., Eig., Zus. R. Turnau. 851.

Nitroanissäure: Überführung derselben durch Destillation in den Methylester. J. Pollak u. H. Feldscharek. 149 u. 150.

Nitroanissäuremethylester: Entstehung desselben bei der Destillation der Säure, Zus. J. Pollak u. H. Feldscharek. 149 u. 150.

2-Nitroantrochinon: Entstehung aus der *o*-Benzoyl-*m*-nitrobenzoesäure durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure, Reduktion zum 2-Aminoantrachinon. J. Rainer. 436.

***m*-Nitrobenzaldehyd:** Kondensation mit ν-*m*-Tolylrhodaninsäure zur β-Nitrobenzyliden-ν-*m*-Tolylrhodaninsäure. R. Andreasch. 403 u. 404.

— Kondensation mit ν-Benzylrhodaninsäure zur β-*m*-Nitrobenzyliden-ν-Benzylrhodaninsäure. R. Andreasch. 407 u. 408.

— Kondensation mit ν-Aminorhodaninsäure zur β-*m*-Nitrobenzyliden-ν-Aminorhodaninsäure. R. Andreasch. 412.

— Kondensation mit Rhodaninessigsäure zur β-*m*-Nitrobenzylidenrhodaninessigsäure. R. Andreasch. 418.

Nitrobenzoylbenzoesäuren: Zur Kenntnis derselben. J. Rainer. 177—180.

β-*m*-Nitrobenzyliden-ν-Aminorhodaninsäure: Darstg. aus *m*-Nitrobenzaldehyd und ν-Aminorhodaninsäure, Eig., Zus. R. Andreasch. 412.

β-*m*-Nitrobenzyliden-ν-Benzylrhodaninsäure: Darstg. aus *m*-Nitrobenzaldehyd und ν-Benzylrhodaninsäure, Eig., Zus. R. Andreasch. 407 u. 408.

β-*m*-Nitrobenzylidenrhodaninessigsäure: Darstg. durch Kondensation von Nitrobenzaldehyd und Rhodaninessigsäure, Eig., Zus. R. Andreasch. 418.

β-*m*-Nitrobenzyliden-ν-*m*-Tolylrhodaninsäure: Darstg. durch Kondensation von *m*-Nitrobenzaldehyd mit ν-*m*-Tolylrhodaninsäure, Eig., Zus. R. Andreasch. 403 u. 404.

Nitrohemipinestersäuren: Umlagerungsversuche mit denselben. R. Wegscheider u. H. Strauch. 571 u. 572.

Nitrohemipin-*a*-methylestersäure: siehe unter Nitrohemipinsaure: Veresterung derselben etc.

— Darstg. aus der *b*-Hemipinmethylestersäure durch Nitrierung, Zus. R. Wegscheider u. P. v. Rušnov. 553 u. 554.

Nitrohemipin-*b*-methylestersäure: siehe unter Nitrohemipinsäure: Veresterung derselben etc.

Nitrohemipinmethylestersäure: (isomeres der *a*- und *b*-Estersäure) Darstg., Eig., Zus., Verseifung zur Nitrohemipinsäure, Überführung in das Nitrohemipinsäureanhydrid. R. Wegscheider u. H. Strauch. 564 u. f.

— (isomeres der *a*- und *b*-Estersäure) Überführung derselben in die *a*- und *b*-Estersäure auf dem Wege über das Anhydrid und durch Verseifung sowie darauffolgende Veresterung. R. Wegscheider u. H. Strauch. 567 u. f.

Nitrohemipinsäure: Entstehung derselben bei der Verseifung der dritten isomeren Nitrohemipinmethylestersäure, Eig., Zus., Nachweis das sich sämtliche drei Estersäuren von derselben Nitrohemipinsäure ableiten. R. Wegscheider u. H. Strauch. 567 u. f.

— Darstellung ausgehend von der Opiansäure, indem man dieselbe entweder erst nitriert und dann die so entstehende Nitroopiansäure oxydiert oder aber Opiansäure zuerst oxydiert und dann die entstandene Hemipinsäure nitriert. R. Wegscheider u. P. v. Rušnov. 545 u. f.

— Veresterung derselben, Nachweis daß bei der Veresterung mit alkoholischer Salzsäure der Neutralester neben der *b*-Estersäure, mit Methylalkohol ein Gemisch von *a*- und *b*-Estersäure, mit Methylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure Neutralester neben *b*-Estersäure, durch Einwirkung von Methylalkohol auf das Anhydrid ein Gemenge beider Estersäuren, durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Kalisalz die *a*-Estersäure, durch Halbverseifung des Neutralesters ein Gemenge der bei den Estersäuren entsteht. R. Wegscheider u. P. v. Rušnov. 547—553.

Nitrohemipinsäuredimethylester: Entstehung desselben als Hauptprodukt bei der Veresterung der Säure mit Methylalkohol und Salzsäure sowie mit Methylalkohol und Schwefelsäure, Eig., Zus., Halbverseifung zu einem Gemenge der beiden Estersäuren. R. Wegscheider u. P. v. Rušnov. 547 u. f.

Nitroopiansäure: Entstehung derselben bei der Nitrierung des Opiansäure-*n*-äthylesters. R. Wegscheider, N. L. Müller u. E. Chiari. 737 u. f.

— Entstehung derselben bei der Nitrierung des Opiansäure-*n*-methylesters. R. Wegscheider, N. L. Müller u. E. Chiari. 724 u. f.

— Darst., Eig. und Zus. des Natriumsalzes, Bildung der Ester aus dem Silbersalz, Einwirkung von Diazomethan auf die Säure, Einwirkung von Ammoniak auf die Säure. R. Wegscheider, N. L. Müller u. E. Chiari. 742—747.

Nitroopiansäureäthylester: Entstehung desselben aus dem Opiansäure-ψ-äthylester durch Nitrierung. R. Wegscheider, N. L. Müller u. E. Chiari. 721—723.

Nitroopiansäureäthylester: Entstehung desselben bei der Nitrierung des Opiansäure-*n*-äthylesters. R. Wegscheider, N. L. Müller u. E. Chiari. 739.

Nitroopiansäureanhydrid: Entstehung desselben (?) als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Diazomethan auf Nitroopiansäure, Eig., Zus. R. Wegscheider, N. L. Müller u. E. Chiari. 744.

Nitroopiansäure-ψ-methylester: Entstehung desselben aus Opiansäure-ψ-methylester durch Nitrierung. R. Wegscheider, N. L. Müller u. E. Chiari. 718—721.

— Entstehung desselben durch Nitrierung des Opiansäure-*n*-methylesters. R. Wegscheider, N. L. Müller u. E. Chiari. 724 u. f.

Nitrophenole drei isomere: Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenergie derselben sowie der äquimolekularen Gemische derselben mit Anilin. R. Kremann u. E. Philippi. 893.

3-Nitrophtal-*a*-(2)-methylestersäure: Neuere Beobachtungen über das Verhalten derselben Krystallform. R. Wegscheider. 535 u. f.

3-Nitrophtal-*b*-methylestersäure: Neue Beobachtungen über dieselbe. Krystallform. R. Wegscheider. 537 u. f.

3-Nitrophtalsäure: Veresterung derselben mit Diazomethan: Entstehung des Neutralesters sowie der 3-Nitrophtal-*a*-methylestersäure hierbei. R. Wegscheider u. H. Gehringer. 527 u. 528.

Nitroterephtalsäure: Veresterung derselben mit Diazomethan, Entstehung des Neutralesters neben Nitroterephtal-*a*-methylestersäure. R. Wegscheider u. H. Gehringer. 529 u. 530.

Nitrotrimethylgallussäure: Darstg. aus dem Äthylester durch Verseifung, Zus., Eig., Entstehung des Methylesters aus der Säure durch Destillation. J. Pollak u. H. Feldscharek. 146 u. 147.

Nitrotrimethylgallussäureäthylester: Darstg. aus dem Trimethylgallussäureäthylester durch Nitrierung, Zus., Verseifung zur Säure. J. Pollak u. H. Feldscharek. 145 u. 146.

Nitrotrimethylgallussäuremethylester: Entstehung desselben aus der Säure durch Destillation. Zus. J. Pollak u. H. Feldscharek. 146 u. 147.

O.

Oberösterreich: Bestimmung der Radioaktivität einiger Quellen Oberösterreichs. M. Bamberger. 1131 u. f.

Opiansäure-*n*-äthylester: Nitrierung desselben, Entstehung von Nitroopiansäure, Dinitrodimethoxybenzoesäureäthylester, des bekannten Nitroopiansäureäthylesters sowie des Diacetats des Nitroopiansäureäthylesters hierbei. R. Wegscheider, N. L. Müller u. E. Chiari. 736 u. f.

Opiansäure-ψ-methylester: Überführung desselben durch Nitrierung in den Nitroopiansäure-ψ-methylester. R. Wegscheider, N. L. Müller u. E. Chiari. 718—721.

Opiansäure-*n*-methylester: Nitrierung desselben, Entstehung des Nitroopiansäure-ψ-methylesters, von Nitroopiansäure und eines Dinitrodimethoxybenzoesäuremethylesters hierbei. R. Wegscheider, N. L. Müller u. E. Chiari. 724 u. f.

— Überführung in das Diacetat des Nitroopiansäuremethylesters. R. Wegscheider, N. L. Müller u. E. Chiari. 730 u. f.

Opiansäure-ψ-äthylester: Überführung durch Nitrierung in den bekannten Nitroopiansäureäthylester. R. Wegscheider, N. L. Müller u. E. Chiari. 721—723.

Orange II-Farbsäure: Darstg., Eig., Zus. L. Radlberger. 939.

— II-Farbsaures Guanidin: Darstg., Eig., Zus. L. Radlberger. 946 u. 947.

— II-Farbsaures Melamin: Darstg., Eig., Zus. desselben. L. Radlberger. 948.

— II-saures Dicyandiamid: Darstg., Eig., Zus. L. Radlberger. 947.

— IV-Farbsäure: Darstg., Eig., Zus. L. Radlberger. 939.

— IV-saures Dicyandiamid: Darstg., Eig., Zus. L. Radlberger. 948.

— IV-saures Guanidin: Darstg., Eig., Zus. L. Radlberger. 947 u. 948.

Osazon einer Pentose: Darstg., Eig., Zus. F. Haiser u. F. Wenzel. 173 u. 174.

Oxim des Diäthylketons: Dargestellt zur Identifizierung, Zus. G. Mossler. 76 u. 77.

***p*-Oxybenzoesäure-Eisenverbindung:** siehe unter Eisen-*p*-Oxybenzoesäureverbindung.

3-Oxybenzol-2-indolindigo: Darstg. aus Isatinchlorid und Brenzkatechin, Eig., Zus. P. Friedlaender u. R. Schuloff. 392.

4-Oxybenzol-2-indolindigo: Darstg. aus Isatinchlorid und Resorcin, Eig., Zus. P. Friedlaender u. R. Schuloff. 387 u. 388.

β-*o*-Oxybenzyliden-ν-*m*-Tolylrhodaninsäure: Darstg. durch Kondensation von Salicylaldehyd mit ν-*m*-Tolylrhodaninsäure, Eig., Zus., Acetylverbindung. R. Andreasch. 402 u. 403.

***m*-Oxydiphenylamin:** Vereinigung desselben mit Isatinchlorid zum 4-Diphenylamin-2-indolindigo. P. Friedlaender u. R. Schuloff. 391.

β-Oxyisonicotinsäure: Überführung derselben durch Einwirkung von Chloressigsäure in das Betaïn. A. Kirpal. 483 u. 484.

β-Oxyisonicotinsäurebetaïn (β-Oxy-γ-Carboxypyridinbetaïn): Darstg. aus der Säure und Chloressigsäure, Eig., Zus. A. Kirpal. 483 u. 484.

Oxylakton $C_7H_{12}O_3$: Entstehung desselben als Nebenprodukt bei der Darstellung des Aminolaktons $C_9H_{17}O_2N$, Eig., Zus. M. Kohn. 515 u. 516.

α-Oxynicotinsäure: Überführung derselben dhrch Einwirkung von Chloressigsäure in das Betaïn. A. Kirpal. 483.

γ-Oxynicotinsäure: Überführung derselben in das Betaïn durch Einwirkung von Chloressigsäure. A. Kirpal. 484.

α-Oxynicotinsäurebetaïn (α-Oxy-β-Carboxypyridinbetaïn): Darstg. aus der Säure und Chloressigsäure, Eig., Zus. A. Kirpal. 483.

γ-Oxynicotinsäurebetaïn (γ-Oxy-β-Carboxypyridinbetaïn): Darstg. aus Chloressigsäure und γ-Oxynicotinsäure, Eig., Zus. A. Kirpal. 484.

4-Oxyphtalsäure: Veresterung mit Diazomethan, Entstehung des Neutralesters sowie wahrscheinlich der beiden isomeren Methylestersäuren hierbei. R. Wegscheider u. H. Gehringer. 528 u. 529.

β-Oxypikolinsäure: Darstg. aus der β-Aminopikolinsäure durch Diazotierung, Überführung durch CO_2-Abspaltung in das β-Oxypyridin. A. Kirpal. 230 u. 231.

β-Oxypyridin: Einwirkung von Chloressigsäure auf dasselbe, Entstehung des basischen Chlorhydrates des Betaïns hierbei, Einwirkung von Chloressigsäuremethylester, Entstehung des β-Oxypyridinbetaïnchlormethylesters hierbei. A. Kirpal. 475 u. f.

— Entstehung aus β-Oxypikolinsäure durch CO_2-Abspaltung. A. Kirpal. 231.

β-Oxypyridinbetaïn: Entstehung des basisch salzsauren Salzes desselben bei der Einwirkung von Chloressigsäure auf β-Oxypyridin, neutrales Chlorhydrat, Darstg., Eig., Zus., Silbersalz und Methyläther des freien Betaïns. A. Kirpal. 475 u. f.

β-Oxypyridinbetaïnchlormethylester: Darstg. aus Chloressigsäuremethyl und β-Oxypyridin, Eig., Zus., Chloroplatinat. A. Kirpal. 481—483.

Oxythionaphthen: Kondensation desselben mit Thionaphthenchinon zum 2, 3-Bis-Thionaphthenindigo. P. Friedlaender. 373.

— Vereinigung desselben mit Isatin zum 2-Thionaphthen-3-indolindigo. A. Bezdzik u. P. Friedlaender. 376 u. 377.

— Vereinigung desselben mit Isatinchlorid oder mit Isatinanilid zum 2-Thionaphthen-2-indolindigo. A. Bezdzik u. P. Friedlaender. 377. u. 378.

— Vereinigung desselben mit Acenaphthenchinon zum Acenaphthenthionaphthenindigo. A. Bezdzik u. P. Friedlaender. 386.

P.

Parvolin: Mikrochemischer Nachweis. A. Bolland. 982 u. 983.

Pentabrompentaacetylphloroglucid: Darstg. aus Pentabromphloroglucid durch Acetylierung, Eig., Zus. J. Herzig u. R. Kohn. 684 u. 685.

Pentabrompentamethylophloroglucid: Darstg. aus Pentabromphloroglucid, Eig., Zus. J. Herzig u. R. Kohn. 683 u. 684.

Pentabromphloroglucid: Darstg. aus Phloroglucid, Eig., Zus., Überführung in das Pentabrompentamethylphloroglucid und in das Pentabrompentaacetylphloroglucid. J. Herzig u. R. Kohn. 682 u. f.

Pentamethylendiamin: Mikrochemischer Nachweis. A. Bolland. 978 u. 979.

Pentamethyloderivat der Flavellagsäure: Darstg. aus der Flavellagsäure mit Diazomethan, Eig., Zus., Überführung in den Ätherester $C_{23}H_{28}O_{11}$. J. Herzig u. R. Tscherne. 289 u. f.

Pentamethylophloroglucid: Darstg. aus Phloroglucid, Eig., Zus., Tetrabromderivat. J. Herzig u. R. Kohn. 679 u. 680, 685.

Pentosane: Anwesenheit derselben im *Trametes suaveolens* Fr. J. Zellner. 50 u. 51.

Pentose: Nachweis, daß aus Inosin bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure eine Pentose neben Hypoxanthin entsteht, Osazon derselben. F. Haiser u. F. Wenzel. 172—175.

Peptone, aus der Gelatine gewinnbare: Darstg., Eig., Bestimmung der bei der Hydrolyse derselben entstehenden Mengen an Glutaminsäure, Glykokoll und den Hexonbasen. Zd. H. Skraup u. F. Hummelberger. 463 u. f.

Perchlorate: Anwesenheit derselben in chilenischen Caliches. F. W. Dafert. 238 u. 239.

Phenanthren: Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und *o*-Dinitrobenzol. R. Kremann. 875 u. 876.

— Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und *m*-Dinitrobenzol. R. Kremann. 876 u. 877.

— Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und *p*-Dinitrobenzol. R. Kremann. 877 u. 878.

— Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und 1, 2, 4-Dinitrotoluol. R. Kremann. 884 u. 885.

— Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und 1, 2, 6-Dinitrotoluol. R. Kremann. 883 u. 884.

— Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und 1, 3, 4-Dinitrotoluol. R. Kremann. 885 u. 886.

— Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und Trinitrobenzol. R. Kremann. 888 u. 889.

— Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und Trinitrotoluol. R. Kremann 887 u. 888.

Phenol: Überführung desselben durch Einwirkung von Glyzerin in den Glyzerinmonophenyläther. P. Živkovič. 952 u. 953.

Phenylbromessigsäureamid: Darstg. aus dem Säurebromid, Eig., Zus., Überführung durch Einwirkung von Alkali in Blausäure und Benzaldehyd. G. Mossler. 77 u. 78.

α-Phenylcinchoninsäure: Nachweis, daß dieselbe nicht mit Jodmethyl reagiert. R. Turnau. 850 u. 851.

Phenylhydrazin: Ermittlung der Bedingungen, welche für die Bildung von Phenylsemicarbazid aus demselben und Harn sowie Harnstofflösungen bei Anwesenheit von Essigsäure erforderlich sind. H. Milrath. 339 u. f.

— Nachweis, daß dasselbe bereits mit siebenprozentiger Essigsäure sich acetylieren läßt. H. Milrath. 339—341.

Phenylsemicarbazid: Ermittlung der Bedingungen, welche für die Entstehung desselben aus Harnstofflösungen wie auch aus Harn durch Einwirkung von Phenylhydrazin und Essigsäure erforderlich sind. H. Milrath. 339 u. f.

Phenylthioharnstoff des Aminolaktons $C_7H_{13}O_2N$: Darstg., Eig., Zus. M. Kohn. 513 u. 514.

— des Aminolaktons $C_8H_{15}O_2N$: Darstg., Eig., Zus. M. Kohn. 514.

— des Aminopyrrolidonderivates $C_8H_{16}ON_2$: Darstg., Eig., Zus., M. Kohn. 503.

— des Aminopyrrolidonderivates $C_9H_{18}ON_2$: Darstg., Eig., Zus. M. Kohn 504.

Phlobaphen: Nachweis eines Phlobaphens im unechten Feuerschwamm. J. Zellner. 1177.

Phloroglucid: Überführung in das Pentamethylophloroglucid, das Monomethylophloroglucid, das Monäthylophloroglucid, das Monomethylotetraacetylphloroglucid, das Pentabromphloroglucid. J. Herzig u. R. Kohn. 679 u. f.

Phosgen: Nachweis, daß dasselbe bei der Einwirkung eines Gemisches von Chloroformdampf und Luft auf Ätzkali entsteht. G. Mossler. 579 u. 580.

Phtalonsäure: Über die Veresterung derselben. R. Wegscheider. 531—534.

Pikrat des *p*-Dimethylaminozimtsäureäthylesters: Darstg., Eig., Zus. L. Weil. 901.

— des 2-Methylamino-4-Amino-2-Methylpentans: Darstg., Eig., Zus. M. Kohn u. O. Morgenstern. 521 u. 522.

Pilokarpin: Mikrochemischer Nachweis. A. Bolland. 984 u. 985.

Piperonal: Kondensation mit *ν*-*m*-Tolylrhodaninsäure zur β-Methylendioxybenzyliden-*ν*-*m*-Tolylrhodaninsäure. R. Andreasch. 405.

Polarimetrische Versuche mit sehr kleinen Flüssigkeitsmengen: Anwendung von Kapillaren für diesen Zweck. J. Donau. 333 u. f.

Polyporus *igniarius* Fr.: siehe Feuerschwamm.

Ponceau-2 *G*-Farbsäure: Darstg., Eig., Zus. L. Radlberger. 938 u. 939.

Ponceau-2 *G*-saures Dicyandiamid: Darstg., Eig. und Zus. desselben. L. Radlberger. 945.

— Guanidin: Darstg., Eig., Zus. L. Radlberger. 944 u. 945.

Propionaldehyd: Entstehung desselben neben Cyanwasserstoff aus dem α-Brom-*n*-Buttersäureamid bei der Einwirkung von Alkali, Identifizierung durch das Oxim. G. Mossler. 73 u. f.

Propionaldoxim: Dargestellt zur Identifizierung, Zus. G. Mossler. 74.

Propylamin (normales): Mikrochemischer Nachweis. A. Bolland. 974.

Protalbinsaures Natrium: Verlauf der Abspaltung von Amidostickstoff aus demselben. Zd. H. Skraup u. E. v. Hardt-Stremayr. 262.

Proteïne: Verlauf der Abspaltung des Amidstickstoffes aus demselben. Zd. H. Skraup u. E. v. Hardt-Stremayr. 255 u. f.

Pseudokonhydrin: Mikrochemischer Nachweis. A. Bolland. 986.

Pyrogallol: Vereinigung desselben mit Isatinchlorid zum 3, 4-Dioxybenzol-2-indolindigo. P. Friedlaender u. R. Schuloff. 392 u. 393.

Pyromellithsäure: Entstehung derselben aus der Rhizocholsäure, d. i. der Benzolpentacarbonsäure durch CO_2-Abspaltung, Zus. H. Schrötter u. R. Weitzenböck. 749 u. 750.

Q.

Quellen Oberösterreichs: Bestimmung der Radioaktivität einiger. M. Bamberger. 1131 u. f.

— des Semmeringgebietes: Radioaktivität einiger derselben. M. Bamberger. 1141 u. f.

R.

Radioaktivität: Bestimmung derselben einiger Quellen Oberösterreichs. M. Bamberger. 1131—1140.

— Die einiger Quellen des Semmeringgebietes. M. Bamberger. 1141 u. f.

— der Mineralquellen Tirols: Beiträge zur Kenntnis derselben. M. Bamberger. 317 u. f.

Radium: Über die Wärmeentwicklung desselben. E. v. Schweidler u. F. V. Hess. 853 u. f.

Radiumbromid: Beobachtungen über die Unbeständigkeit desselben. W. Ramsay. 1013—1016.

Radiumchlorid: Gewinnung desselben aus Uranpecherzrückständen, Atomgewichtsbestimmungen und Aktivitätsbestimmungen der einzelnen Fraktionen. L. Haitinger u. K. Ulbrich. 489 u. f.

Radiumemanation: siehe unter Emanation.

Radiumstrahlen: Einwirkung derselben auf die Farben der Edelsteine, Verhalten der durch die Radiumstrahlen veränderten Steine beim Erhitzen im Sauerstoffstrom und im Stickstoffstrom. C. Doelter. 1153 u. f.

— Einwirkung derselben auf Chromoxydboraxglas sowie auf Chromalaun. C. Doelter. 1162 u. 1163.

Resorcin: Vereinigung desselben mit Isatinchlorid zum 4-Oxybenzol-2-indolindigo. P. Friedlaender u. R. Schuloff. 387 u. 388.

Resorcinmonomethyläther: Vereinigung desselben mit Isatinchlorid zum 4-Methoxybenzol-2-indolindigo. P. Friedlaender u. R. Schuloff. 388 u. 389.

Resoflavin: Über dasselbe. J. Herzig u. R. Tscherne. 285 u. f.

— Entstehung von Fluoren aus demselben durch Zinkstaubdestillation. J. Herzig u. R. Tscherne. 288.

— Verhalten desselben gegen schmelzendes Kali, Nachweis, daß hierbei 1, 3, 5-Dioxybenzoesäure entsteht und daß das Resoflavin wahrscheinlich ein 3, 4, 8-Trioxybiphenylbimethylolid ist. J. Herzig u. S. Epstein. 661 u. f.

Resoflavinätherester: Einwirkung von Schwefelsäure auf denselben, Nachweis, daß hierbei eine Substanz entsteht, welche bei der Behandlung mit Diazomethan Methylresoflavin liefert. J. Herzig u. S. Epstein. 372 u. 673.

Reten: Über die Struktur desselben. P. Lux. 763 u. f.

Retenchinon: Überführung in Retenglykolsäure durch Einwirkung von methylalkoholischem Kali. P. Lux. 770.

— Überführung in Methylisopropylbiphenyl-2-carbonsäure sowie in Isopropylbiphenyldicarbonsäure. P. Lux. 772.

Retenglykolsäure: Nachweis, daß dieselbe aus Retenchinon durch Einwirkung von methylalkoholischem Kali entsteht, Überführung in den Methylester, Silbersalz. P. Lux. 770.

Retenketon: Überführung in Methylisopropylbiphenyl-2-carbonsäure. P. Lux. 771.

Rhizocholsäure: Entstehung derselben aus Cholalsäure sowie aus Cholesterin durch Einwirkung von Quecksilber und konzentrierter Schwefelsäure, Eig., Zus.; Darstg., Eig. u. Zus. des Silbersalzes, mutmaßliche Konstitution. H. Schrötter, R. Weitzenböck u. R. Witt. 246 u. f.

— Entstehung derselben aus Kampfer sowie auch aus Terpentinöl durch Oxydation mit konzentrierter Schwefelsäure und Quecksilber, Zus. H. Schrötter u. R. Weitzenböck. 395—398.

— Identität derselben mit der Benzolpentacarbonsäure, da sie durch CO_2-Abspaltung Pyromellithsäure liefert. H. Schrötter u. R. Weitzenböck. 749 u. 750.

Rhodaninessigsäure: Darstg. ihres Barytsalzes aus Glykokoll, Schwefelkohlenstoff und Barythydrat und Chloressigsäureester, Darstg., Eig. und Zus. der freien Säure. R. Andreasch. 413—416.

— Kondensation mit Benzaldehyd zur β-Benzylidenrhodaninessigsäure mit *m*-Nitrobenzaldehyd zur β-*m*-Nitrobenzylidenrhodaninessigsäure, mit Dimethyl-*p*-Aminobenzaldehyd zur β-Dimethyl-*p*-Aminobenzylidenrhodaninsäure. R. Andreasch. 417—419.

Röntgenstrahlen: Einwirkung derselben auf die Farben der Edelsteine. C. Doelter. 1149 u. f.

S.

Salicylaldehyd: Kondensation mit ν-*m*-Tolylrhodaninsäure zur β-*o*-Oxybenzyliden-ν-*m*-Tolylrhodaninsäure. R. Andreasch. 402 u. 403.

Salicylaldehyd-Eisenverbindung: siehe unter Eisen-Salicylaldehydverbindung.

Salicylsäureäthylester: Überführung desselben durch Einwirkung von $Fe(OH)(C_7H_5O_3)_2+H_2O$ in $Fe_4O(OH)(C_7H_5O_3)_8(C_7H_4O_3C_2H_5)$ oder $Fe_4(OH)_3(C_7H_5O_3)_3(C_7H_4O_3C_2H_5)$. K. Hopfgartner. 700 u. 701.

Salicylsäure-Eisenverbindung: siehe unter Eisen-Salicylsäureverbindung.

Salicylsäuremethylester: Entstehung desselben sowie von Methylsalicylmethylester aus Methylsalicylsäure bei der Destillation. J. Pollak u. H. Feldscharek. 151—153.

Salzsaures α-Benzylbenzopyrazolon: Darstg., Eig., Zus. H. Milrath. 923 u. 924.

Sauerstoffabsorption des elektrokondensierten Äthylens und des elektrokondensierten Acetylens. S. M. Losanitsch. 753—762.

Saures salzsaures Äthylenbiguanid: Darstg., Eig., Zus. E. Dittler. 650.

— schwefelsaures Äthylenbiguanid: Darstg., Eig., Zus. E. Dittler. 648 u. 649.

Schwefelsäurehydrat ($H_2SO_4 + 4H_2O$): Isomorphismus desselben mit dem Selensäurehydrat $H_2SeO_4 + 4H_2O$. R. Kremann u. F. Hofmeier. 1117—1118.

Schwefelsaures Äthylenbiguanidkupfer: Darstg., Eig., Zus. E. Dittler. 647 u. 648.

Selensäure: Nachweis, daß dieselbe zwei Hydrate eines mit 1 Molekül Wasser und eines mit 4 Molekülen Wasser bildet. R. Kremann u. Hofmeier. 1111 u. f.

Semmeringgebiet: Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität einiger Quellen desselben. M. Bamberger. 1141 u. f.

Serumglobulin: Verlauf der Abspaltung von Amidstickstoff aus diesem Proteïn. Zd. H. Skraup u. E. v. Hardt-Stremayr. 261.

Silberacetat: Dargestellt zur Identifizierung. Zus. G. Mossler. 73.

Silbersalz der *o*-Benzoyl-*m*-nitrobenzoesäure: Darstg., Eig., Zus. J. Rainer. 433.

— der Isopropylbiphenyldicarbonsäure: Darstg., Eig., Zus. P. Lux. 775.

— der Methylisopropylbiphenyl-2-carbonsäure: Darstg., Eig., Zus. P. Lux. 773.

— der Retenglykolsäure: Darstg., Eig., Zus. P. Lux. 770.

— der Rhizocholsäure: Darstg., Eig., Zus. H. Schrötter, R. Weitzenböck u. R. Witt. 251.

— des β-Oxypyridinbetaïns: Darstg., Eig., Zus., Überführung mittels Jodmethyl in den Methyläther. D. A. Kirpal. 478.

Silberverbindung der α, ω-Aminoganidincapronsäure: Darstg., Eig., Zus. F. Heckel. 784 u. 785.

Silikatschmelzen: Untersuchung der Dissoziation derselben (Augit, Albit, Labradorit, heller Diopsid, dunkler, eisenhaltiger Diopsid). C. Doelter. 607 u. f.

Spektroskopische Versuche mit kleinen Flüssigkeitsmengen. J. Donau. 959—963.

***p*-Sulfobenzoesäure:** Veresterung derselben mittels Diazomethan, Entstehung des Neutralesters hierbei neben einer bisher nicht untersuchten Substanz. R. Wegscheider u. H. Gehringer. 530.

T.

Tannin: Überführung desselben durch Einwirkung von Ammoniak und Luft in Ellagsäure. J. Herzig u. J. Polak. 279.

Terpentinöl: Oxydation desselben mit konzentrierter Schwefelsäure und Quecksilber, Entstehung von Rhizocholsäure hierbei. H. Schrötter u. R. Weitzenböck. 397 u. 398.

Tetrabrompentamethylophloroglucid: Darstg. aus Pentamethylophloroglucid, Eig., Zus. J. Herzig u. R. Kohn. 685 u. 686.

Tetramethyloellagsäure: Darstg. aus der Ellagsäure mittels Diazomethan, Eig., Zus. Überführung derselben mittels Kali und Jodmethyl in den Biphenyl-1, 2, 3, 6, 7, 8-methoxy-5, 10-carbonsäuremethylester und in das Lakton der Biphenyl-2, 3, 6, 7, 8-methoxy-5-carboxymethyl-1-hydroxy-10-säure. J. Herzig u. Polak. 267 u. f.

Theorie: der Verseifung der Glyzerinester. R. Wegscheider. 92 u. f.

— des Verseifungsprozesses der Fette. R. Fanto u. M. J. Stritar. 299 u. f.

Thionaphthenchinon: Kondensation desselben mit Oxythionaphthen zum 2, 3-Bis-Thionaphthenindigo. P. Friedlaender 373.

— Vereinigung derselben mit Indoxyl zum 3-Thionaphthen-2-indolindigo. A. Bezdzik u. P. Friedlaender. 375 u. 376.

2-Thionaphthen-3-indolindigo: Darstg., durch Vereinigung von Oxythionaphthen mit Isatin, Eig., Zus. A. Bezdzik u. P. Friedlaender. 376 u. 377.

2-Thionaphthen-2-indolindigo: Darstg. durch Einwirkung von Oxythionaphthen auf Isatinchlorid sowie Isatinaiulid. A. Bezdzik u. P. Friedlaender. 377 u. 378.

3-Thionaphthen-2-indolindigo: Darstg. aus Thionaphthenchinon und Indoxyl, Eig., Zus. A. Bezdzik u. P. Friedlaender. 375.

Tirol: Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen Tirols. M. Bamberger. 317 u. f.

Tolyldithiocarbaminessigsäureäthylester: Entstehung desselben als Nebenprodukt bei der Darstellung der ν-*m*-Tolylrhodaninsäure (siehe diese), Eig., Zus. R. Andreasch. 401.

ν-*m*-Tolylrhodaninsäure: Darstg. durch Einwirkung von Äthylchloracetat auf das Ammonsalz der *m*-Tolyldithiocarbaminsäure, Trennung von dem gleichzeitig entstehenden Tolyldithiocarbaminessigsäureäthylester, Eig., Zus. R. Andreasch. 399—401.

— Kondensation mit Benzaldehyd zur β-Benzyliden-ν-*m*-Tolylrhodaninsäure, mit Salicylaldehyd zur β-*o*-Oxybenzyliden-ν-*m*-Tolylrhodaninsäure, mit *m*-Nitrobenzaldehyd zur β-*m*-Nitrobenzyliden-ν-*m*-Tolylrhodaninsäure. R. Andrasch. 402 u. f.

— Kondensation mit Dimethyl-*p*-Aminobenzaldehyd zur β-Dimethyl-*p* Aminobenzyliden-ν-*m*-Tolylrhodaninsäure, mit Piperonal zur β-Methylendioxybenzyliden-ν-*m*-Tolylrhodaninsäure, mit Zimtaldehyd zur β-Cinnamyliden-ν-*m*-Tolylrhodaninsäure. R. Andreasch. 404 u. 405.

Trametes *suaveolens* Fr.: Mineralbestandteile desselben, Eigenschaften des Pilzfettes, Isolierung eines ergosterinartigen Körpers, von Mykose, Glukose aus dem Pilze, Nachweis, daß er auch Pentosane und ein glykosidspaltendes Ferment enthält. J. Zellner. 45 u. f.

Triacetin: Bestimmung des Gleichgewichtes desselben mit Äthylalkohol, also des Systems $C_3H_5O_3(OC_2H_3)_3 + 3C_2H_5OH \rightleftarrows C_3H_5(OH)_3 + 3C_2H_5O \cdot OC_2H_3$ bei 25° C. R. Kremann. 29 u. f.

Triacetylinosin: Darstg. aus Karnin durch Acetylierung, Eig., Zus., Verseifung zu Inosin. F. Haiser u. F. Wenzel. 166 u. f.

Triäthylamin: Mikrochemischer Nachweis. A. Bolland. 973 u. 974.

Trichloressigsäure: Versuche über die durch dieselbe katalysierte Veresterung der Hydrozimtsäure in wasserarmem, wie auch in wasserreicherem Alkohol. A. Kailan. 818 u. f.

— Versuche über die direkte Esterbildung aus derselben sowohl bei Anwendung wasserarmen wie auch wasserreicheren Alkohols. A. Kailan. 801 u. f.

— Veresterungsgeschwindigkeit derselben unter dem Einfluß von alkoholischer Salzäure, sowohl bei Anwendung wasserarmen, wie auch bei Anwendung wasserreicheren Alkohols, Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Veresterung vom Wassergehalt und von der Salzsäurekonzentration. A. Kailan. 828 u. f.

Trichloressigsäureäthylester: Verseifungsversuche mit demselben. A. Kailan. 834 u. f.

Trichlorisopropylalkohol: Nachweis, daß derselbe durch Einwirkung wässeriger Lauge hauptsächlich Kohlenoxyd und Acetaldehyd neben geringen Mengen von Ameisensäure und Milchsäure, bei der Einwirkung von alkoholischer Lauge hingegen der Hauptmenge nach Ameisensäure und Acetaldehyd bildet, während gleichzeitig geringe Mengen von Milchsäure und eventuell Kohlenoxyd entstehen. G. Mossler. 583 u. f.

Trimethylamin: Mikrochemischer Nachweis. A. Bolland. 971 u. 972.

Trimethylgallussäure: Entstehung des Methylesters aus der Säure durch Destillation. J. Pollak u. H. Feldscharek. 151.

Trimethylgallussäureäthylester: Darstg. aus Gallussäureäthylester mittels Kali und Dimethylsulfat, Eig., Zus., Überführung in den Nitrotrimethylgallussäureäthylester. J. Pollak u. H. Feldscharek. 145 u. f.

Trimethylgallussäuremethylester: Entstehung desselben bei der Destillation der Säure, Zus. J. Pollak u. H. Feldscharek. 151.

Trimethyloacetylaurincarbinol. Darstg. aus Dimethylaurin durch Acetylierung, Eig., Zus. J. Herzig. 657 u. 658.

Trinitrobenzol: Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und Phenanthren. R. Kremann 888 u. 889.

Trinitrotoluol: Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und Phenanthren. R. Kremann. 887 u. 888.

3, 4, 8-Trioxybiphenylbimethylolid: Nachweis, daß dem Resoflavin wahrscheinlich diese Konstitution zukommt. J. Herzig u. S. Epstein. 661 u. f.

U.

Uranpecherzrückstände: Aufarbeitung derselben zum Zwecke der Gewinnung von Radiumchlorid. L. Haitinger u. K. Ulrich. 489 u. f.

V.

n-Valeriansäure: Entstehung geringer Mengen derselben neben Isovaleriansäure bei der Oxydation des Leucins aus Kaseïn, Identifizierung durch Löslichkeit und Analyse des Kalksalzes. F. Heckel. 19—21.

— Nachweis, daß dieselbe bei der Oxydation des Leucins aus Nackenband mittels Permanganat entsteht, Identifizierung durch Analyse und Löslichkeitsbestimmung des Kalksalzes. M. Samec. 57.

Valin: Trennung desselben von Leucin durch Umkrytallisieren der Chlorhydrate aus 50prozentigem Alkohol. Identifizierung durch Darstg. und Analyse des Kupfersalzes. F. Heckel. 16—18.

Valinimid: Darstg., aus dem Valinäthylester, Eig., Zus., Darstg. aus der α-Aminoisovaleriansäure durch Erhitzen. E. Krause. 1122, 1125 u. f.

Valyl-Leucinanhydrid: Darstg. aus einem Gemisch der beiden Ester, Eig., Zus., Nachweis, daß ein einheitlicher Körper vorliegt, Darstg. durch Schmelzen eines Gemisches der beiden Aminosäuren. E. Krause. 1123 u. f.

Verseifung der Glyzerinester: Theorie derselben. R. Wegscheider. 92 u. f.

Verseifungsprozeß der Fette: Theorie desselben. R. Fanto u. M. J. Stritar. 299 u. f.

W.

Wasserdampf: Über die Zerstäubung von Iridium in demselben. F. Emich. 1077 u. f.

Wellenlängentafeln des Aldebaraniums, Cassiopeums und der Ytterbiumfraktionen. C. v. Auer-Welsbach. 205 u. f.

Y.

Ytterbium: Nachweis, daß dasselbe in zwei neue Elemente, Aldebaranium und Cassiopeum sich zerlegen läßt, Atomgewichte und Funkenspektren der beiden neuen Elemente. C. Auer v. Welsbach. 181 u. f.

Z.

Zerstäubung des Iridiums: siehe unter Iridium.

Zimtaldehyd: Kondensation mit ν-*m*-Tolylrhodaninsäure zur β-Cinnamyliden-ν-*m*-Tolylrhodaninsäure. R. Andreasch. 405.

Zimpest: Über eine neue Form derselben. R. v. Hasslinger. 787—790.

Formelregister.

C_1-Gruppe.

$CHCl_3$	Chloroform.
CH_2O_2	Ameisensäure.

C_2-Gruppe.

C_2H_4	Äthylen.
C_2H_4O	Acetaldehyd.
$C_2H_4Br_2$	Äthylenbromid.

C_3-Gruppe.

C_3H_6O	Aceton.
C_3H_6O	Propionaldehyd.
$C_3H_5OCl_3$	Trichlorisopropylalkohol.
C_3H_7ON	Acetoxim.
C_3H_7ON	Propionaldoxim.
$C_3H_4ON_2S_2$	ν-Aminorhodaninsäure.

C_4-Gruppe.

C_4H_8O	Isobutylaldehyd.
$C_4H_9N_5$	Äthylenbiguanid.
$C_4H_{11}N$	Butylamin.

C_5-Gruppe.

$C_5H_6N_2$	β-Amidopyridin.
$C_5H_{10}O$	Diäthylketon.
$C_5H_{10}O_2$	n-Valeriansäure.
$C_5H_{10}O_2$	Isovaleriansäure.
$C_5H_{13}N$	Amylamin.

$C_5H_4ON_4$	Hypoxanthin.
C_5H_5ON	β-Oxypyridin.
$C_5H_{11}ON$	Oxim des Diäthylketons.
$C_5H_{11}O_2N$	Valin.
$C_5H_5O_3NS_2$	Rhodaninessigsäure.

C_6-Gruppe.

C_6H_8O	Körper C_6H_8O.
$C_6H_5O_3N$	β-Oxypikolinsäure.
$C_6H_6O_2N_2$	β-Aminopikolinsäure.
$C_6H_9O_2N$	Körper $C_6H_9O_2N$.
$C_6H_{13}O_2N$	Leucin.
$C_6H_{13}O_2N$	α-Amino-*n*-capronsäure.
$C_6H_6O_2NJ$	Isonicotinsäurejodhydrid.
$C_6H_6O_2NJ$	Nicotinsäurejodhydrid.

C_7-Gruppe.

C_7H_6O	Benzaldehyd.
$C_7H_6O_2$	Salicylaldehyd.
$C_7H_6O_3$	*p*-Oxybenzoesäure.
—	Salicylsäure.
$C_7H_6O_4$	1, 3, 5-Dioxybenzoesäure.
$C_7H_{12}O_3$	Oxylakton $C_7H_{12}O_3$.
$C_7H_{18}N_2$	2-Methylamino-4-Amino-2-Methylpentan.
$C_7H_4O_7N_2$	Dinitroparaoxybenzoesäure.
$C_7H_5O_3Br$	5-Bromsalicylsäure.
C_7H_7ON	Benzaldoxim.
$C_7H_7O_2N$	α, α′-Methylpicolinsäure.
$C_7H_7O_3N$	β-Oxypyridinbetaïn.
$C_7H_9ON_3$	Phenylsemicarbazid.
$C_7H_{11}O_2N$	Körper $C_7H_{11}O_2N$.
$C_7H_{13}O_2N$	Lakton der 2-Amino-2, 4-Dimethylpentan-4-ol-1-Säure.
$C_7H_{16}O_2N_4$	α, ω-Aminoguanidincapronsäure.
C_7H_6ONCl	Chlorid der α, α′-Methylpicolinsäure.

C_8-Gruppe.

$C_8H_6O_7$	Rhizocholsäure.
$C_8H_8O_3$	Metamethoxybenzoesäure.
$C_8H_8O_3$	Methylsalicylsäure.
$C_8H_8O_4$	Dimethoxychinon.
$C_8H_7O_5N$	α-Oxynicotinsäurebetaïn.
$C_8H_7O_5N$	γ-Oxynicotinsäurebetaïn.

$C_8H_7O_5N$	Nitroanissäure.
$C_8H_7O_5N$	β-Oxyisonicotinsäurebetaïn.
$C_8H_8ON_2$	α-Methylbenzopyrazolon.
$C_8H_9O_3N$	Methyläther des β-Oxypyridinbetaïns.
$C_8H_{10}ON_2$	Acetylphenylhydrazin.
$C_8H_{15}O_2N$	Lakton der 2-Methylamino-2, 4-Dimethylpentan-4-ol-1-Säure.
$C_8H_{16}ON_2$	Harnstoff zyklischer des 2-Methylamino-4-Amino-2-Methylpentans.
$C_8H_{16}ON_2$	Anhydrid der 2-Amino-4-Methylamino-2, 4-Dimethylpentan-1-Säure.
$C_8H_8O_2NBr$	Phenylbromessigsäureamid.
$C_8H_{10}O_3NCl$	β-Oxypyridinbetaïnchlormethylester.

C_9-Gruppe.

$C_9H_6O_5$	Phtalonsäure.
$C_9H_{10}O_3$	Anissäuremethylester.
$C_9H_{10}O_4$	Dimethoxybenzoesäure.
$C_9H_{12}O_3$	Glyzerinmonophenyläther.
$C_9H_8O_7N_2$	Dinitroanissäuremethylester.
$C_9H_8O_8N_2$	Dinitrodimethoxybenzoesäure.
$C_9H_9O_4N$	Dipicolinsäuredimethylester.
$C_9H_9O_5N$	Nitroanissäuremethylester.
$C_9H_{17}O_2N$	Lakton der 2-Dimethylamino-2, 4-Dimethylpentan-4-ol-1-Säure.
$C_9H_{18}ON_2$	Anhydrid der 2-Methylamino-4-Methylamino-2, 4-Dimethylpentan-1-Säure.

C_{10}-Gruppe.

$C_{10}H_6O_2$	Naphthochinon.
$C_{10}H_6O_8$	Pyromellithsäure.
$C_{10}H_{12}O_4$	Dimethoxybenzoesäuremethylester.
—	Diäthoxychinon.
$C_{10}H_{12}O_5$	Trimethylgallussäure.
$C_{10}H_{14}O_2$	Körper $C_{10}H_{14}O_2$.
$C_{10}H_{14}O_3$	Glyzerinmono-*m*-Kresoläther.
—	Glyzerinmono-*o*-Kresoläther.
—	Glyzerinmono-*p*-Kresoläther.
$C_{10}H_7O_7N$	Anhydrid der Nitrohemipinsäure.
$(C_{10}H_8O_5N_2)x$	Körper $C_{10}H_8O_5N_2$.
$C_{10}H_9O_8N$	Nitrohemipinsäure.
$C_{10}H_{10}O_8N_2$	Dinitrodimethoxybenzoesäuremethylester.

$C_{10}H_{11}O_7N$	Nitrotrimethylgallussäure.
$C_{10}H_{12}O_5N_4$	Inosin.
$C_{10}H_{13}ON$	*p*-Dimethylaminoacetophenon.
$C_{10}H_{18}O_2N_2$	Valinimid.
$C_{10}H_{20}ON_2$	Anhydrid der 2-Dimethylamino-4-Methylamino-2, 4-Dimethylpentan-1-Säure.
$C_{10}H_7ON_3S_2$	β-*m*-Nitrobenzyliden-ν-Aminorhodaninsäure.
$C_{10}H_9ON_4S_2$	ν-*m*-Tolylrhodaninsäure.
$C_{10}H_{14}O_4N_2S_3$	Körper $C_{10}H_{14}O_4N_2S_3$.

C_{11}-Gruppe.

$C_{11}H_8O_2$	α-Naphthol-2-aldehyd.
—	β-Naphthol-1-aldehyd.
$C_{11}H_{14}O_5$	Trimethylgallussäuremethylester.
$C_{11}H_{11}O_8N$	Nitrohemipinmethylestersäure.
—	Nitrohemipin-*a*-methylestersäure.
—	Nitrohemipin-*b*-methylestersäure.
$C_{11}H_{12}O_8N_2$	Dinitrodimethoxybenzoesäureäthylester.
$C_{11}H_{13}O_2N$	*p*-Dimethylaminozimtsäure.
$C_{11}H_{13}O_7N$	Nitrotrimethylgallussäuremethylester.
$C_{11}H_{15}O_2N$	*p*-Dimethylaminohydrozimtsäure.
$C_{11}H_{20}O_2N_2$	Valyl-Leucinanhydrid.
—	Leucylvalylanhydrid.
—	Acetylderivat des Aminopyrrolidonderivates $C_9H_{18}ON_2$.
$C_{11}H_{12}O_2NBr$	*p*-Dimethylamino-α-Bromzimtsäure.

C_{12}-Gruppe.

$C_{12}H_{10}O_4$	Chinhydron.
$C_{12}H_{16}O_5$	Trimethylgallussäureäthylester.
$C_{12}H_5O_5Br_5$	Pentabromphloroglucid.
$C_{12}H_{13}O_8N$	Nitrohemipinsäuredimethylester.
$C_{12}H_{15}O_2N$	*p*-Dimethylaminozimtsäuremethylester.
$C_{12}H_{15}O_7N$	Nitrotrimethylgallussäureäthylester.
$C_{12}H_{16}O_5Br_4$	Tetrabrompentamethylophloroglucid.
$C_{12}H_8O_3N_2S_2$	β-*m*-Nitrobenzylidenrhodaninessigsäure.
$C_{12}H_9O_3NS_2$	β-Benzylidenrhodaninessigsäure.
$C_{12}H_{13}ON_3S_2$	β-Dimethyl-*p*-Aminobenzyliden-ν-Aminorhodaninsäure.
$C_{12}H_{14}O_2NBr$	*p*-Dimethylamino-α-Bromzimtsäuremethylester.
$C_{12}H_{15}O_2NBr_2$	Dibromid des *p*-Dimethylaminozimtsäuremethylesters.
$C_{12}H_{15}O_2NS_2$	Tolyldithiocarbaminessigsäureäthylester.

C_{13}-Gruppe.

$C_{13}H_{12}O_5$	Monomethylophloroglucid.
$C_{13}H_{14}O_3$	Glyzerinmono-α-Naphthyläther.
—	Glyzerinmono-β-Naphthyläther.
$C_{13}H_{22}O_{11}+2H_2O$	Mykose.
$C_{13}H_{17}O_2N$	*p*-Dimethylaminozimtsäureäthylester.
$C_{13}H_{18}ON_2$	Anhydrid der 2-Methylamino-4-Methylamino-2-Methyl-4-Phenylbutan-1-Säure.

C_{14}-Gruppe.

$C_{14}H_{14}O_5$	Monoäthylophloroglucid.
$C_{14}H_8O_2S_2$	2, 3-Bis-Thionaphthenindigo.
$C_{14}H_9O_3N$	3-Oxybenzol-2-indolindigo.
—	4-Oxybenzol-2-indolindigo.
$C_{14}H_9O_4N$	3, 4-Dioxybenzol-2-indolindigo.
$C_{14}H_9O_5N$	*o*-Benzoyl-*m*-nitrobenzoesäure.
$C_{14}H_{11}O_3N$	*o*-Benzoyl-*m*-aminobenzoesäure.
$C_{14}H_{12}ON_2$	α-Benzylbenzopyrazolon.
$C_{14}H_{13}ON$	*Pr*-3, 3-Dimethyl-α-Naphthindolinon.
—	*Pr*-3, 3-Dimethyl-β Naphthindolinon.
$C_{14}H_{15}ON_3$	Benzylphenylsemicarbazid.
$C_{14}H_{16}ON_2$	α-Naphthylhydrazid der Isobuttersäure.
—	β-Naphthyhydrazid der Isobuttersäure.
$C_{14}H_{14}O_3N_2S_2$	β-Dimethyl-*p*-Aminobenzylidenrhodaninessigsäure.
$C_{14}H_{18}O_2N_2S$	Phenylthioharnstoff des Aminolaktons $C_7H_{13}O_2N$.

C_{15}-Gruppe.

$C_{15}H_{11}O_3N$	4-Methoxybenzol-2-indolindigo.
$C_{15}H_{11}O_5N$	Methylester (isomere) der *o*-Benzoyl-*m*-nitrobenzoesäure.
$C_{15}H_{14}ON_2$	α-Benzyl-β-Methylbenzopyrazolon.
$C_{15}H_{15}ON$	Laktamäther des *Pr*-3, 3-Dimethyl-β-Naphthindolinons.
—	Laktamäther der *Pr*-3, 3-Dimethyl-α-Naphthindolinon.
$C_{15}H_{16}ON_2$	Monoacetylbenzylphenylhydrazin.
$C_{15}H_{16}N_3Br$	Bromphenylhydrazon des *p*-Dimethylaminobenzaldehyhds.
$C_{15}H_{17}O_{10}N$	Diacetat des Nitroopiansäuremethylesters.
$C_{15}H_{18}ON_4$	Dimethyldiphenylcarbazid.
$C_{15}H_{20}O_2N_2S$	Phenylthioharnstoff des Aminolaktons $C_8H_{15}O_2N$.
$C_{15}H_{21}ON_3S$	Phenylthioharnstoff des Aminopyrrolidonderivates $C_8H_{16}ON_2$.

C_{16}-Gruppe.

$C_{16}H_{10}O_5$	Biphenylenketondicarbonmethylestersäuren.
$C_{16}H_{12}O_4$	Chinhydron, gemischtes, aus 2, 3-Hydronaphthochinon und Benzochinon.
$C_{16}H_{14}O_2N_2$	α-Benzyl-β-Acetylbenzopyrazolon.
$C_{16}H_{15}O_2N$	Acetylprodukt des *Pr*-3, 3-Dimethyl-β-Naphthindolinons.
—	Acetylprodukt des *Pr*-3, 3-Dimethyl-α-Naphthindolinons.
$C_{16}H_{19}O_{10}N$	Diacetat des Nitroopiansäureäthylesters.
$C_{16}H_9O_2NS$	2-Thionaphthen-3-indolindigo.
—	3-Thionaphthen-2-indolindigo.
—	2-Thionaphthen-2-indolindigo.
$C_{16}H_{12}O_4N_2S$	Orange II-Farbsäure.
$C_{16}H_{12}O_7N_2S_2$	Ponceau-2 *G*-Farbsäure.
$C_{16}H_{12}O_8N_2S_2$	Chromotrop-2 *R*-Farbsäure.
$C_{16}H_{23}ON_3S$	Phenylthioharnstoff des Aminopyrrolidonderivates $C_9H_{18}ON_2$.

C_{17}-Gruppe.

$C_{17}H_{16}O_4$	Isopropylbiphenyldicarbonsäure.
$C_{17}H_{18}O_2$	Methylisopropylbiphenyl-2-carbonsäure.
$C_{17}H_{20}O_5$	Pentamethylophloroglucid.
$C_{17}H_{15}O_5Br_5$	Pentabrompentamethylophloroglucid.
$C_{17}H_{18}O_2N_2$	Diacetylbenzylphenylhydrazin.
$C_{17}H_{20}O_3N_4$	Osazon einer Pentose.
$C_{17}H_{12}O_3N_2S_2$	β-*m*-Nitrobenzyliden-ν-Benzylrhodaninsäure.
—	β-*m*-Nitrobenzyliden-ν-*m*-Tolylrhodaninsäure.
$C_{17}H_{13}ONS_2$	β-Benzyliden-ν-Benzylrhodaninsäure.
—	β-Benzyliden-ν-*m*-Tolylrhodaninsäure.
$C_{17}H_{13}O_2NS_2$	β-*o*-Oxybenzyliden-ν-*m*-Tolylrhodaninsäure.

C_{18}-Gruppe.

$C_{18}H_{14}O_8$	Tetramethyloellagsäure.
$C_{18}H_{16}O_6$	Chinonbrenzkatechin.
$C_{18}H_{18}O_3$	Retenglykolsäure.
$C_{18}H_{11}O_2N$	1-Naphthalin-2-indolindigo.
—	2-Naphthalin-2-indolindigo.
—	Farbstoff $C_{18}H_{11}O_2N$.
$C_{18}H_{10}O_2NCl$	Farbstoff $C_{18}H_{10}O_2NCl$.
$C_{18}H_{13}O_3NS_2$	β-Methylendioxybenzyliden-ν-*m*-Tolylrhodaninsäure.
$C_{18}H_{15}O_3N_3S$	Orange IV-Farbsäure.

C_{19}-Gruppe.

$C_{19}H_{16}O_9$	Pentamethyloderivat der Flavellagsäure.
$C_{19}H_{20}O_8$	Methylester der Retenglykolsäure.
$C_{19}H_{20}O_4$	Methylester der Isopropylbiphenyldicarbonsäure.
$C_{19}H_{20}O_9$	Biphenylpentamethoxydicarbonsäure.
$C_{19}H_{20}O_{10}$	Biphenyl-2, 3, 6, 7, 8-methoxy-1-hydroxy-5, 10-carbonsäure.
$C_{19}H_{13}O_3N$	4-Methoxy-2-naphthalin-2-indolindigo.
$C_{19}H_9ONS_2$	ν-Benzylrhodaninsäure.
$C_{19}H_{15}ONS_2$	β-Cinnamyliden-ν-*m*-Tolylrhodaninsäure.
$C_{19}H_{15}O_3NS_2$	Acetylverbindung der β-*o*-Oxybenzyliden-ν-*m*-Tolylrhodaninsäure.
$C_{19}H_{18}ON_2S_2$	β-Dimethyl-*p*-Aminobenzyliden-ν-*m*-Tolylrhodaninsäure.
$C_{19}H_{18}ON_2S_2$	β-Dimethyl-*p*-Aminobenzyliden-ν-Benzylrhodaninsäure.

C_{20}-Gruppe.

$C_{20}H_{12}O_4$	Dinaphthyldichinhydron.
$C_{20}H_{20}O_9$	Lakton der Biphenyl-2, 3, 6, 7, 8-methoxy-5-carboxymethyl-1-hydroxy-10-säure.
$C_{20}H_{22}O_9$	Äthersäure $C_{20}H_{22}O_9$.
$C_{20}H_{22}O_{10}$	Biphenyl-1, 2, 3, 6, 7, 8-methoxy-5, 10-carbonsäure.
$C_{20}H_{11}O_2N$	Acenaphtenindolindigo.
$C_{20}H_{12}O_2S$	Acenaphthenthionaphthenindigo.
$C_{20}H_{14}O_2N_2$	4-Diphenylaminindolindigo.
$C_{20}H_{14}O_4S_2$	Diacetylthioindigweiß.
$C_{20}H_{16}O_{13}N_2$	Nitroopiansäureanhydrid.
$C_{20}H_{14}O_7N_2S_2$	Krystallponceaufarbsäure.

C_{21}-Gruppe.

$C_{21}H_{18}O_3$	Dimethyloaurin.
$C_{21}H_{20}O_9$	Monomethylotetraacetylphloroglucid.
$C_{21}H_{24}O_9$	Biphenylpentamethoxydicarbonsäuredimethylester.
$C_{21}H_{24}O_{11}$	Äthersäure $C_{21}H_{24}O_{11}$.
$C_{21}H_{16}O_2N_2$	α-Benzyl-β-Benzoylbenzopyrazolon.

C_{22}-Gruppe.

$C_{22}H_{16}O_{10}$	Biphenyl-1, 2, 3, 6, 7, 8-methoxy-5, 10-carbonsäuremethylester.
$C_{22}H_{15}O_{10}Br_5$	Pentabrompentaacetylphloroglucid.
$C_{22}H_{26}ON_4$	Dibenzyldiphenylcarbazid.

C_{23}-Gruppe.

$C_{23}H_{28}O_{11}$	Ätherester $C_{23}H_{28}O_{11}$

C_{24}-Gruppe.

$C_{24}H_{24}O_5$	Trimethyloacetylaurincarbinol.

C_{25}-Gruppe.

$C_{25}H_{26}O_5$	Dimethyloäthyloacetylaurincarbinol.

C_{26}-Gruppe.

$C_{26}H_{44}O+H_2O$	Ergosterinartiger Körper $C_{26}H_{44}O+H_2O$.

MONATSHEFTE

FÜR

CHEMIE

UND

VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN.

GESAMMELTE ABHANDLUNGEN AUS DEN SITZUNGSBERICHTEN
DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

XXIX. BAND.

Jahrgang 1908.

WIEN, 1909.
AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER,
K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHANDLER,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.